



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



# Influência do Diâmetro do Tubo e da Solubilidade dos Materiais Particulados nas Medidas de Molhabilidade por Ascensão Capilar

*Autor: Simone Maria Olszewski*

*Orientador: Professor Nilo Sergio  
Medeiros Cardozo*

*Co-orientador: Dr. Alexandre Hahn  
Englert*

Porto Alegre, julho de 13

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	viii
1 Introdução	1
2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica	2
2.1 Molhabilidade	2
2.2 Ângulo de contato	3
2.3 Capilaridade	5
2.4 Principais Métodos Utilizados na Determinação da Molhabilidade	6
2.4.1 Ascensão Capilar (Técnica de Washburn)	6
2.4.2 Flotação em filme	8
2.4.3 Gota Séssil	9
2.5 Estado da arte com relação à medida de molhabilidade em alimentos em pó pela técnica de Washburn	10
3 Materiais e Métodos	12
3.1 Materiais	12
3.2 Determinação da molhabilidade a partir da técnica de Washburn	12
4 Resultados e Discussão	15
4.1 Observações experimentais importantes	15
4.2 Ascensão capilar em amostras de sacarose	16
4.3 Ascensão capilar em amostras de cloreto de sódio	21
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	26
6 Referências bibliográficas	27

## **Agradecimentos**

Como já dizia Anitelli: “Sonho parece verdade quando a gente esquece de acordar”. Hoje, vivo uma realidade que parece um sonho, mas foi preciso muito esforço, determinação, paciência, perseverança, ousadia e maleabilidade para chegar até aqui, e nada disso eu conseguiria sozinha. Minha terna gratidão a todos aqueles que colaboraram para que este sonho pudesse ser concretizado.

À minha família, por apostarem em mim, me darem amor e compreensão em todos os momentos. Mãe, te devo tanto em troca, e sou tão grata pelo exemplo que você foi em minha vida. Foi difícil ficar sem seu sorriso e sem sua presença confortante. Pai, obrigada por me ajudar a continuar lutando quando tudo deixou de fazer sentido.

Ao Gilson, por ter paciência quando essa me faltava e por entender quando eu dizia “hoje não vai dar pra sair, preciso estudar”.

A minha pequena Amanda, que dizia “mãe eu prometo não fazer nenhum barulho pra ti poder estudar, mas por favor fica pertinho de mim”.

Aos amigos, em especial à Ana Cardinale, à Milena Meyer, à Cristiane Nascimento, à Vanessa Caputo e à Claudia Dal Ri, pela amizade e companheirismo não só nas horas boas, mas também em todas as horas difíceis.

À Doutora Professora Marla Azário Lanzarin e a todo grupo “foto reativo” do LARET.

Ao professor Nilo Sérgio Medeiros Cardozo, pela excelente orientação no trabalho de conclusão.

Ao Doutor Alexandre Hahn Englert, por toda paciência e dedicação, que com certeza foram essenciais para a conclusão deste trabalho.

A todos os professores (as) que fizeram parte desta trajetória agregando além do conhecimento técnico, experiência de vida, que foram essenciais na busca do conhecimento prático longe da universidade.

Aos amigos e colegas de trabalho, que mostraram que nem tudo se encontra em estado estacionário e que realmente, a melhor solução de um problema é aquela em que se desperdiça a menor energia e se alcança a maior entropia.

A todos aqueles que mesmo não estando citados aqui, fazem parte da conclusão deste trabalho e da Simone que hoje sou.

E finalmente meu agradecimento mais especial vai à Rosângela de Andrade Bayan,, por estar sempre presente nos momentos em que eu precisei estar ausente, sendo mãe, avó, amiga e companheira em todos os momentos desta caminhada. Obrigada Rosângela, você faz parte da conclusão deste trabalho.

## Resumo

A molhabilidade de materiais é uma das propriedades essenciais na compreensão das interações de materiais com seu meio circundante. Como resultado, o estudo e o desenvolvimento de técnicas de caracterização apropriadas para avaliar esta propriedade em diversos materiais é alvo de diversas pesquisas, já que essa propriedade física pode afetar o comportamento intrínseco de materiais particulados. A caracterização geralmente é dada por medidas do ângulo de contato de um líquido sobre uma superfície sólida. Técnicas como a da gota séssil e da placa de Wilhelmy podem ser aplicadas para superfícies planas. Para pós e materiais porosos, geralmente aplica-se a técnica de ascensão capilar, em particular, a técnica de Washburn. Para partículas minerais, que não têm nenhuma ou pouca solubilidade no líquido para o qual deseja-se determinar a molhabilidade, esta técnica já encontra-se bem estabelecida e validada. Entretanto, para materiais que sejam solúveis e/ou sofram deformação em contato com o líquido como, por exemplo, determinados pós alimentícios, não se conhece a confiabilidade do uso desta técnica. Outro efeito pouco estudado é a influência do diâmetro do tubo utilizado na técnica de ascensão capilar. Desta forma, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a validade da técnica de Washburn na determinação da molhabilidade de pós solúveis, bem como a influência do diâmetro do tubo utilizado nas medidas. Foram utilizados cloreto de sódio e sacarose como sólidos solúveis, água e hexano como líquidos e tubos de 4 mm, 5 mm e 6 mm de diâmetro interno. Os resultados dos experimentos mostraram que há influência do diâmetro do tubo nas medidas de ângulo de contato, o qual mostrou-se distinto para cada material utilizado. Para a sacarose, o ângulo de contato depende da região da curva  $h^2$  versus  $t$  considerada, sendo de  $83,5^\circ$  para a primeira região (até 15 mm de altura -  $h$ ) e de  $89,74^\circ$  para a segunda região (a partir de 15 mm de altura) para um tubo de 4 mm de diâmetro. Para este mesmo diâmetro de tubo, o ângulo de contato encontrado para o NaCl foi de  $38,58^\circ$ . Os ângulos de contato determinados para a sacarose e para o NaCl são condizentes com as propriedades físico-químicas desses materiais.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Ângulo de contato. Adaptado de Lazghab <i>et al.</i> (2005).....	3
<b>Figura 2:</b> Relação entre o ângulo de contato e a molhabilidade: (a) o líquido molha completamente a partícula ( $\theta = 0$ ), (b) molhamento parcial da partícula ( $\theta < 90^\circ$ ) e (c) o líquido não molha a partícula ( $\theta > 90^\circ$ ). Adaptado de Osborne (2009).....	4
<b>Figura 3:</b> Desenho esquemático ilustrando a ascensão de um líquido em um leito poroso de partículas. ....	7
<b>Figura 4:</b> Determinação da molhabilidade por flotação em filme. Adaptado de Diao e Fuerstenau (1991). ....	9
<b>Figura 5:</b> 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).....	10
<b>Figura 6:</b> Fotografia de uma gota de silicato de potássio na superfície de Fe-Mn usando o Photron Gravador de Vídeo Fastcam- Pci. Fonte: Susana <i>et al.</i> (2012). ....	10
<b>Figura 7:</b> Tubo marcado com espaçamento de 5 mm, contendo amostra de sacarose.....	13
<b>Figura 8:</b> Aparato experimental da técnica de Washburn. ....	13
<b>Figura 9:</b> Experimento (com água) interrompido devido a uma separação no leito sólido (sacarose).....	15
<b>Figura 10:</b> Ascensão da água em tubos de diferentes diâmetros contendo sacarose. (a) tubo de 4 mm, (b) tubo de 5 mm, (c) tubo de 6 mm. ....	16
<b>Figura 11:</b> Ascensão do hexano em tubos de diferentes diâmetros contendo sacarose. (a) tubo 4 de mm, (b) tubo de 5 mm, (c) tubo de 6 mm. ....	17
<b>Figura 12:</b> Influência do diâmetro do tubo nas medidas de ascensão capilar da água em sacarose usando a técnica de Washburn. (a) Região 1, (b) Região 2.....	19
<b>Figura 13:</b> Influência do diâmetro do tubo nas medidas de ascensão capilar do hexano em sacarose usando a técnica de Washburn. ....	20
<b>Figura 14:</b> Ascensão da água em tubos de diferentes diâmetros contendo NaCl. (a) tubo de 4 mm de diâmetro, (b) tubo de 5 mm de diâmetro, (c) tubo de 6 mm de diâmetro. ...	22
<b>Figura 15:</b> Ascensão do hexano em tubos de diferentes diâmetros contendo NaCl. (a) tubo de 4 mm, (b) tubo de 5 mm, (c) tubo de 6 mm. ....	23
<b>Figura 16:</b> Influência do diâmetro do tubo nas medidas de ascensão capilar em tubos contendo NaCl usando a técnica de Washburn. (a) água, (b) hexano. ....	24

### Lista de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Propriedades da água (e soluções de interesse) e do hexano a 20°C.....	12
<b>Tabela 2:</b> Determinação da inclinação das curvas de ascensão capilar ( $h^2$ versus $t$ ) da água em sacarose para tubos de diferentes diâmetros.....	18
<b>Tabela 3:</b> Determinação da inclinação das curvas de ascensão capilar ( $h^2$ versus $t$ ) do hexano em sacarose para tubos de diferentes diâmetros.....	20
<b>Tabela 4:</b> Ângulo de contato da água com sacarose.....	21
<b>Tabela 4:</b> Determinação da inclinação das curvas de ascensão capilar da água em NaCl para tubos de diferentes diâmetros.....	24
<b>Tabela 6:</b> Ângulo de contato da água com cloreto de sódio. ....	25

**Lista de Símbolos**

$\theta$	Ângulo de contato
$\gamma_{SV}$	Tensão interfacial entre o sólido e a fase gasosa
$\gamma_{SL}$	Tensão interfacial entre o sólido e o líquido
$\gamma_{LV}$	Tensão interfacial entre o líquido e o gás
$h$	Distância de penetração do líquido no tubo
$\gamma_L$	Tensão superficial
$R$	Raio do tubo
$\eta_l$	Viscosidade do líquido
$t$	Tempo
$r_m$	Raio médio
$r_{eff}$	Raio efetivo do leito de partículas
$\Delta\rho$	Diferença de densidade entre o líquido e o meio gasoso
$g$	Aceleração da gravidade
$K$	Fator de tortuosidade
$(\gamma_l)_n$	Tensão superficial do líquido não-molhante
$(\gamma_l)_w$	Tensão superficial do líquido perfeitamente molhante
$\eta_n$	Viscosidade do líquido não-molhante
$\eta_w$	Viscosidade do líquido perfeitamente molhante
$D$	Diâmetro da gota depositada sobre uma superfície
$H$	Altura da gota depositada sobre uma superfície
$\gamma$	Tensão superficial
$\eta$	Viscosidade
$T$	Temperatura

### **Lista de Abreviaturas e Siglas**

ACOS	Arco seno
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de força atômica)
ESEM	<i>Environmental Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia eletrônica de varredura ambiental)
IDF	<i>International Dairy Federation</i>
NaCl	Cloreto de sódio
VS	<i>Versus</i>



## 1 Introdução

A crescente demanda por produtos alimentícios práticos e que não estraguem com facilidade colocou os alimentos em pó em posição de destaque devido a sua versatilidade no manuseio, armazenamento, processo de fabricação, estabilidade química e microbiológica, entre outras vantagens (Vissotto *et al.*, 2006). Entretanto, esses produtos podem apresentar certos problemas tais como difícil ou lenta dispersão e solubilização durante sua reconstituição (para o caso de alimentos instantâneos), e “empedramento”, devido à sorção de umidade e mudança no comportamento intrínseco durante o armazenamento, manuseio e processamento (Medeiros *et al.*, 2006).

A eficiência de dispersão dos pós nos líquidos é o que na prática é observado pelo consumidor, que, além disso, deseja que o alimento mantenha as suas propriedades pelo maior tempo possível, tanto do ponto de vista sensorial quanto microbiológico (Leite *et al.*, 2005). A qualidade de um produto instantâneo pode ser avaliada através de análises tais como granulometria, molhabilidade, dispersabilidade, solubilidade e densidade aparente (Meursingm, 1983; Peleg, 1983). Dessas, a molhabilidade é particularmente importante e muitas vezes é a etapa limitante no processo de reconstituição, influenciando também em etapas intermediárias do processamento dos alimentos em geral (por exemplo a secagem) (Meursingm, 1983; Peleg, 1983).

Alguns dos principais métodos para determinação da molhabilidade de materiais particulados são: técnica da ascensão capilar (técnica de Washburn), flotação em filme e método da gota séssil (Mattos, 2012). Esses métodos, que são bem estabelecidos para materiais como minerais, também têm sido utilizados na literatura para avaliar alimentos em pó, apesar de suas características físico-químicas mais complexas. No entanto, ainda não se dispõe de informação detalhada sobre a precisão e a adequação dessas técnicas para esse tipo de produto. A influência da solubilidade dos particulados e a influência do diâmetro do tubo usado na técnica de ascensão capilar são exemplos de fatores pouco estudados e que podem influenciar na determinação da molhabilidade dos sólidos solúveis.

No presente trabalho, foi estudada a influência da solubilidade de alimentos particulados nas medidas de molhabilidade obtidas através da técnica de Washburn. Foi feita também uma análise da influência do diâmetro do tubo utilizado nessas medidas. Os materiais estudados nesta etapa do trabalho foram sacarose e cloreto de sódio, escolhidos devido as suas características físico-químicas e por serem ingredientes comumente utilizados em produtos alimentícios industrializados.

## 2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão abordados os conceitos de molhabilidade, ângulo de contato e capilaridade. Também são apresentados os principais métodos utilizados para determinação experimental da molhabilidade de materiais particulados, assim como uma revisão bibliográfica referente à aplicação da técnica de Washburn para materiais alimentícios particulados.

### 2.1 Molhabilidade

Uma das definições de molhabilidade é que essa propriedade representa uma manifestação macroscópica das interações moleculares que ocorrem na interface entre um sólido e um líquido (Farias *et al.*, 2012). Ainda, outra definição a descreve como o tempo necessário para que uma quantidade conhecida de sólido seja completamente molhada por um líquido (IDF, 2012). Independentemente de sua definição, sabe-se que em particulados, por exemplo, ela influencia na capacidade do sólido de “absorver” um líquido por ascensão capilar (Freudig *et al.*, 1999).

Para melhor entender as interações na interface, considere uma gota de líquido depositada sobre uma superfície sólida plana. Para o molhamento ocorrer, as moléculas do líquido situadas perto da interface de contato das duas fases precisam vencer a atração exercida pelas moléculas do líquido vizinhas. Além disso, precisam deslocar as moléculas do vapor/gás adsorvidas na superfície do sólido para então ficarem aderidas a esse. Se as forças de adesão forem mais fortes que as forças de coesão líquido-líquido e de adesão sólido-gás, o molhamento acontece espontaneamente (Lazghab *et al.*, 2005).

Essas forças adesivas surgem das diferentes ligações intermoleculares que se estabelecem entre os átomos/moléculas na interface líquido-sólido. A classificação dá-se em relação a sua força relativa. Nas forças primárias, estão envolvidas ligações químicas iônicas, covalentes e metálicas, e nas forças secundárias, têm-se ligações de hidrogênio e de van der Waals (Lazghab *et al.*, 2005). As forças coesivas são inerentes às moléculas de um mesmo tipo de líquido, sendo responsáveis, por exemplo, por manter as gotas de água unidas. Se essas forças forem muito fortes, tem-se uma alta tensão superficial, dificultando o molhamento (Lazghab *et al.*, 2005).

Se a superfície do sólido for, por exemplo, composta principalmente por grupos polares, ela apresentará afinidade por líquidos polares como a água e elevadas forças adesivas, fazendo com que o processo de molhamento seja espontâneo. Caso a superfície seja formada principalmente por grupos apolares, esta apresentará forças de adesão mais fracas com fluidos polares e, portanto, um processo de molhamento mais lento (Barnes e Gentle, 2005).

No caso de sistemas que se dispersam, como pós, a molhabilidade é geralmente medida em função do tempo total de molhamento de uma determinada quantidade de material particulado. Para esses sistemas existem fatores adicionais que influenciam na molhabilidade, sendo a abordagem mais aceita aquela que relaciona a microestrutura dos sólidos com as suas propriedades finais (Schubert *et al.*, 2003). Os sólidos finamente divididos, por exemplo, apresentam baixa molhabilidade. Isso ocorre devido ao baixo peso das partículas, e elevada área superficial se comparada com o volume das partículas. Além disso, apresentam alta resistência ao escoamento de líquido nos canais porosos

entre as partículas e elevada influência das forças capilares na presença de interfaces líquido-gás (Schubert, 1980).

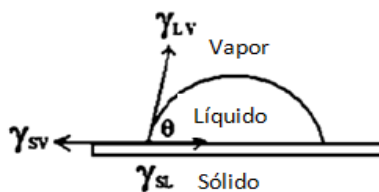
Para esses particulados finos, uma das propostas para melhorar a molhabilidade é a aglomeração dessas partículas (Schubert *et al.*, 2003). Esta técnica permite transformar um produto ou uma mistura de produtos em pó em grânulos, modificando a sua estrutura física. Assim, misturas de pós heterogêneos passam a apresentar grânulos maiores e mais homogêneos, sendo as características do produto obtido dependentes dos seus constituintes, da técnica e das condições do processo de aglomeração utilizadas.

Outro exemplo de fatores que afetam a molhabilidade é o espaço intersticial entre as partículas do leite. Leitos ou aglomerados de partículas grandes e de forma irregular favorecem a molhabilidade. Ao contrário, partículas pequenas e simétricas acarretam redução dos interstícios, prejudicando a velocidade de penetração de água. Isso mostra que a granulometria deve ser uniforme ou com o mínimo teor de finos, os quais tendem a preencher os interstícios entre partículas maiores, prejudicando a molhabilidade. Neste caso, a técnica de aglomeração pode ser usada para promover a formação de uma estrutura porosa no grânulo, com aumento na quantidade de ar intersticial, formando “canais” que facilitam a entrada do líquido de molhamento (Schubert *et al.*, 2003).

## 2.2 Ângulo de contato

A molhabilidade de uma superfície sólida é avaliada através do seu ângulo de contato ( $\theta$ ) (Lazghab *et al.*, 2005; Barnes e Gentle, 2005).

Esse parâmetro representa o valor em graus que uma determinada substância líquida forma com a superfície de interesse. O ângulo de contato ( $\theta$ ) entre uma superfície sólida, uma fase líquida e uma fase gasosa (ou líquida), 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 1).



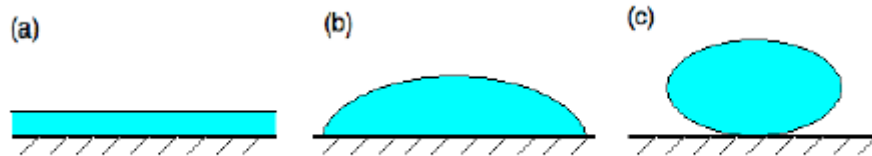
**Figura 1:** Ângulo de contato. Adaptado de Lazghab *et al.* (2005).

Na Figura 1,  $\gamma_{SV}$  é a tensão interfacial entre o sólido e a fase gasosa,  $\gamma_{SL}$  é a tensão interfacial entre o sólido e o líquido,  $\gamma_{LV}$  é a tensão interfacial entre o líquido e o gás e  $\theta$  é o ângulo de contato.

Como citado anteriormente, o molhamento ocorre devido a uma consequência direta das interações moleculares entre as fases envolvidas. Se as interações forem do tipo coesivas, tem-se uma forte atração entre as moléculas do líquido, o que tende a formar uma gota esférica na superfície do sólido. Caso for do tipo adesivas, significa uma maior atração entre as moléculas do sólido e as moléculas do líquido fazendo com que haja um espalhamento do fluido sobre a superfície sólida. Assim, o ângulo de contato é determinado pela competição entre essas duas forças. Para ângulos inferiores a  $90^\circ$ , o líquido é considerado molhante e, para ângulos acima de  $90^\circ$ , não molhante tendo-se,

respectivamente, os conceitos de hidrofiliicidade e hidrofobicidade (no caso de que o líquido em questão seja a água) (Lazghab *et al.*, 2005).

O ângulo formado entre a superfície sólida e o líquido influencia no processo de molhamento. Quanto maior o ângulo de contato, menor é a molhabilidade (Figura 2).



**Figura 2:** Relação entre o ângulo de contato e a molhabilidade: (a) o líquido molha completamente a partícula ( $\theta = 0$ ), (b) molhamento parcial da partícula ( $\theta < 90^\circ$ ) e (c) o líquido não molha a partícula ( $\theta > 90^\circ$ ). Adaptado de Osborne (2009).

O ângulo de contato determina a qualidade do molhamento de um sólido por um líquido. O equilíbrio termodinâmico do sistema líquido/sólido/gás, para uma dada condição, é obtido quando um valor constante deste parâmetro é atingido. Para descrever teoricamente o ângulo de contato, usa-se a equação de Young (Forny *et al.*, 2011):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (1)$$

A aplicação da equação de Young (Equação 1) é restrita a superfícies sólidas ideais, lisas, rígidas, quimicamente homogêneas, insolúveis e não reativas. Entretanto, a maioria dos particulados alimentícios não possui tais características, dificultando a determinação experimental do ângulo de contato (Forny *et al.*, 2011).

Idealmente, de acordo com a equação de Young (Equação 1), um ângulo de contato único seria esperado para um determinado sistema líquido/superfície sólida. Entretanto, em um sistema real, uma faixa de ângulos de contato é geralmente obtida. O limite superior desta faixa consiste no ângulo de contato de avanço (*advancing contact angle*), o qual é o ângulo de contato da gota de líquido avançando sobre a superfície sólida. O limite inferior desta faixa é o ângulo de contato de retrocesso (*receding contact angle*), o qual consiste no ângulo de contato da gota ao retroceder sobre a superfície sólida (Lam *et al.*, 2002).

Outro problema encontrado é que, além de depender das características físicas e químicas do líquido, o ângulo de contato também varia com as características do sólido, como sua rugosidade, heterogeneidade química, camadas de átomos/moléculas adsorvidos, orientação molecular, inchamento e dissolução do sólido no líquido (Lazghab *et al.*, 2005). Essa dependência faz com que o ângulo de contato possa variar de um ponto a outro da superfície de um sólido, o que, segundo Kwok *et al.* (1999), torna a interpretação dos valores experimentais do ângulo de contato difíceis. Eles sugeriram que os procedimentos experimentais sejam realizados com considerável cuidado e métodos adequados. Dentre vários métodos, a técnica de Washburn é considerada o método mais adequado para medidas de ângulo de contato de pós, principalmente de partículas minerais. Isso ocorre devido ao fato de que nesta técnica a determinação do ângulo de

contato baseia-se na razão entre as taxas de penetração do líquido de referência e do líquido estudado. Isto minimiza a influência de fatores como o tamanho das partículas na determinação do ângulo de contato, pelo fato de que variações nesses fatores afetarão as taxas de ascensão de ambos os líquidos.

Em materiais particulados solúveis, como a superfície do sólido geralmente é bastante irregular, e, além disso, esses sofrem os fenômenos de dissolução e/ou inchamento, o ângulo de contato medido pelo método da gota séssil é o aparente (medido entre a tangente a superfície do líquido e a tangente a superfície do pó assumida como se fosse ideal (Susana *et al.*, 2012). Como consequência, esse valor não é único, mas cai entre um intervalo mais ou menos largo, entre o ângulo de contato de avanço (maior) e o ângulo de contato de retrocesso (menor). A diferença entre eles é chamada de ângulo de histerese. Para o molhamento de superfícies minerais com água, por exemplo, este intervalo pode ser de até 50°, o que reflete a dificuldade na determinação precisa do ângulo de contato (Chau *et al.*, 2009).

### 2.3 Capilaridade

A propriedade que os líquidos têm de subirem ou descerem em tubos extremamente finos é chamada de capilaridade. Essa ação é responsável por fazer com que líquidos possam fluir contra a força da gravidade ou à indução de um campo magnético. Se tubos suficientemente finos estiverem em contato com esse líquido, ocorre a combinação da tensão superficial, causada pela coesão entre as moléculas do líquido, com a adesão do líquido à superfície do sólido, fazendo com que o fluido suba (ou desça) pelo tubo. Essa capacidade de subir ou descer é resultado da capacidade do líquido de molhar ou não a superfície do capilar (Lazghab *et al.*, 2005; Palzer *et al.*, 2003).

No processo de molhamento de uma partícula porosa, o líquido penetra na partícula por pressão capilar (Lazghab *et al.*, 2005). O processo de ascensão de um volume infinito de um líquido newtoniano em um capilar único é descrito pela equação de Washburn, dada pela Equação (2) (Palzer *et al.*, 2003).

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

na qual  $h$  é a distância de penetração do líquido no capilar,  $\gamma_l$  é a tensão superficial,  $r$  é o raio do tubo,  $\eta_l$  a viscosidade do líquido,  $\theta$  é o ângulo de contato e  $t$  representa o tempo.

De acordo com a Equação (2), a velocidade de ascensão do líquido em um único capilar diminui à medida que diminui os valores de tensão superficial ( $\gamma_l$ ) e o raio do capilar ( $r$ ). Se o ângulo de contato ( $\theta$ ) for maior que 90°, a ascensão capilar espontânea não acontece (Forný *et al.*, 2011).

Em um processo de reconstituição de pós alimentícios instantâneos, a ascensão capilar ocorre em uma rede de canais porosos e não em um único capilar. Para modelar este fenômeno, algumas modificações precisam ser feitas na equação de Washburn (Equação 2). O raio de um capilar único ( $r$ ) é substituído por um valor médio ( $r_m$ ) dos raios dos poros no sistema de partículas, obtido por porosimetria com mercúrio ou tomografia por raios X (Forný *et al.*, 2011). Além disso, um fator  $k$  também precisa ser adicionado à Equação (2) para representar a tortuosidade da rede de capilares (Washburn, 1921; apud Forný *et al.*, 2011). Neste caso, tem-se a equação de Washburn modificada para um sistema poroso:

$$h^2 = \frac{\gamma_l k r_m \cos \theta}{2\eta_l} t \quad (3)$$

## 2.4 Principais Métodos Utilizados na Determinação da Molhabilidade

Devido à complexidade do fenômeno de molhamento e à dificuldade na determinação direta do ângulo de contato em particulados, existe a necessidade de métodos alternativos para a avaliação precisa da molhabilidade desses pós (Lazghab *et al.*, 2005).

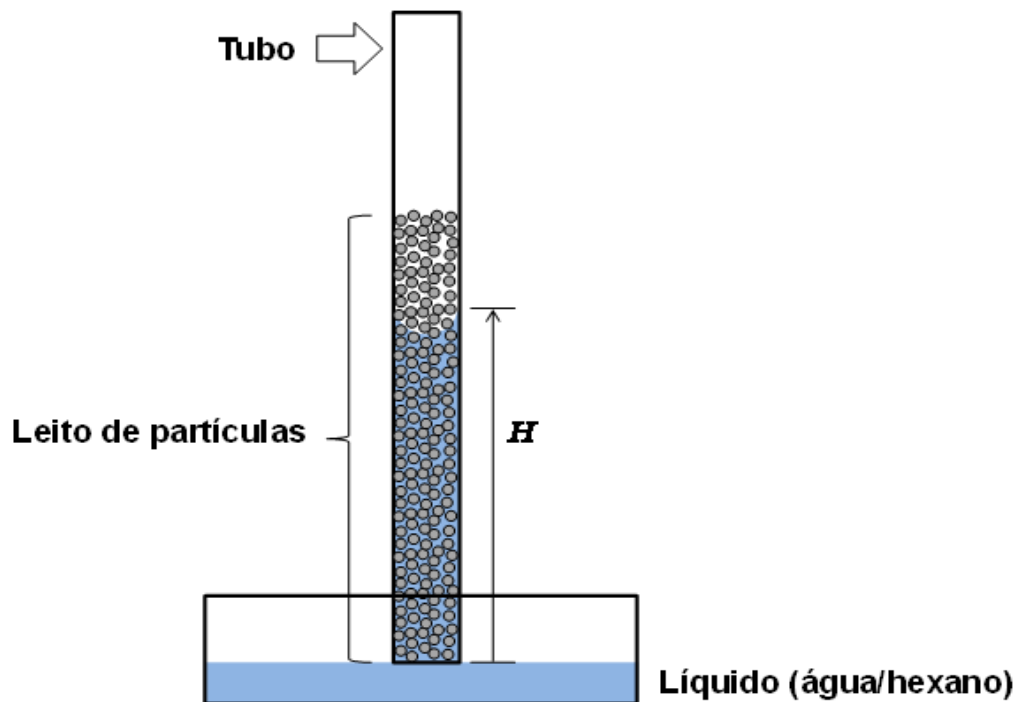
Em geral, os métodos para avaliação da molhabilidade de um sólido finamente dividido podem ser separados em duas categorias: (i) métodos baseados na observação direta das interfaces sólido/líquido e líquido-gás; (ii) indiretos, os quais fornecem o ângulo de contato de forma indireta. Na primeira categoria, têm-se métodos como o da gota séssil (*sessile drop*). Em geral são utilizados quando o pó é homogêneo e as partículas são pequenas (menores que 500  $\mu\text{m}$ ). Na segunda categoria, encontram-se técnicas como a ascensão capilar (técnica de Washburn) e o método da flotação em filme (Susana *et al.*, 2012).

Além desses, métodos como microscopia eletrônica de varredura ambiental (ESEM - *Environmental Scanning Electron Microscopy*), microscopia de força atômica (AFM - *Atomic force microscopy*) e método da partícula flutuante, também são utilizados (Lazghab *et al.*, 2005; Freudig *et al.*, 1999). Esses métodos baseiam-se na visualização microscópica das superfícies envolvidas para caracterização do ângulo de contato. Entretanto, eles ficam restritos a partículas grandes lisas e esféricas (Freudig *et al.*, 1999).

No presente trabalho, será estudado especificamente o método da ascensão capilar (técnica de Washburn), que, como comentado anteriormente, é considerado o melhor método de determinação de ângulo de contato em superfícies não-ideais. No entanto, para facilitar a compreensão de dados apresentados na revisão bibliográfica e como base para a discussão dos resultados, os fundamentos dos métodos da gota séssil, ascensão capilar (técnica de Washburn) e flotação em filme, serão apresentados a seguir.

### 2.4.1 Ascensão Capilar (Técnica de Washburn)

Neste método, são medidas as taxas de penetração de dois líquidos em um leito poroso de partículas, onde um dos líquidos molha completamente o sólido, isto é, possui  $\theta = 0^\circ$ , permitindo a determinação do fator  $k$  da equação de Washburn (4) (Galet *et al.*, 2004), e o outro é o líquido para o qual se deseja determinar o ângulo de contato. Esse leito poroso é formado por um tubo cilíndrico com um filtro permeável na parte inferior e em seu interior encontra-se a amostra de pó. Ao entrar em contato com o leito, o fluido sobe pelo interior do tubo devido às forças de capilaridade (Susana *et al.*, 2012) (Figura 4).



**Figura 3:** Desenho esquemático ilustrando a ascensão de um líquido em um leito poroso de partículas.

A equação de Washburn relaciona a força motriz de ascensão do líquido através de um leito de partículas em um tubo e a força de arraste viscoso (Subrahmanyam *et al.*, 1996).

$$\frac{h^2}{t} = \frac{r_{eff}^2}{2\eta_l} \left[ \frac{\gamma_l \cos\theta}{r_{eff}} - \Delta\rho gh \right] \quad (4)$$

onde  $r_{eff}$  representa o raio efetivo do leito de partículas,  $\Delta\rho$  é a diferença de massa específica entre o líquido e o meio circundante,  $h$  é a altura de penetração do fluido em um dado tempo no leito de partículas,  $t$  é o tempo e  $\theta$  é o ângulo de contato do líquido com a superfície da partícula. Para um leito disposto na vertical, com poros pequenos, o termo  $\Delta\rho gh$  pode ser negligenciado, ficando então:

$$\frac{h^2}{t} = \frac{r_{eff}\gamma_l \cos\theta}{2\eta_l} \quad (5)$$

Substituindo  $r_{eff}$  por  $k$ , que representa os tortuosos caminhos formados pelos canais no leito (Szekely *et al.*, 1971), tem-se que:

$$\frac{h^2}{t} = \frac{k\gamma_l \cos\theta}{2\eta_l} \quad (6)$$

Para um leito empacotado,  $k$  será uma constante, e a curva de  $h^2$  versus  $t$  será linear. Se as taxas de molhamento de dois líquidos são medidas, onde um deles possui  $\cos\theta = 1$ , (ou seja, é completamente molhante), o fator  $k$  não precisa ser diretamente

determinado. O ângulo de contato das partículas é então determinado conhecendo-se a inclinação da reta  $h^2$  versus  $t$  e as propriedades de ambos os líquidos (Subrahmanyam *et al.*, 1996).

$$\cos\theta = \frac{\left(\frac{h^2}{t}\right)_n (\gamma_l)_w \eta_n}{\left(\frac{h^2}{t}\right)_w (\gamma_l)_n \eta_w} \quad (7)$$

onde  $\left(\frac{h^2}{t}\right)_n$  e  $\left(\frac{h^2}{t}\right)_w$  são, respectivamente, as taxas de molhamento do líquido molhante e do líquido perfeitamente molhante com as respectivas tensões superficiais  $(\gamma_l)_n$  e  $(\gamma_l)_w$  e viscosidades,  $\eta_n$  e  $\eta_w$ . O ângulo  $\theta$  obtido por meio desta equação refere-se ao fluido molhante, pois o fluido perfeitamente molhante possui ângulo  $\theta$  igual à zero.

A equação de Washburn (Equação 7) tem sido bastante aplicada para determinar o ângulo de contato de materiais em pó. Entretanto, há uma grande preocupação em relação a sua utilização. A principal preocupação para ângulos de contato obtidos a partir desta técnica é o quão razoável são os valores determinados (Kirdponpattara *et al.*, 2013), o que se deve a vários fatores. Primeiro, é esperado que a compactação desses materiais afete a ascensão do líquido, o que pode afetar a medida do ângulo de contato. Além disso, não se sabe o quanto a solubilidade e o inchamento podem influenciar a leitura, uma vez que se trata de uma medida indireta do ângulo de contato. Em segundo lugar, existem relatos de algumas caracterizações de materiais porosos, usando esta técnica, que não obtiveram sucesso (Kirdponpattara *et al.*, 2013).

Assim, a determinação e a interpretação do ângulo de contato utilizando a técnica de Washburn são bastante complexas. No entanto, através de estudos e aperfeiçoamento deste método que tornem possível entender os mecanismos e as interações envolvidas na ascensão capilar em particulados alimentícios, é possível tornar esta técnica confiável.

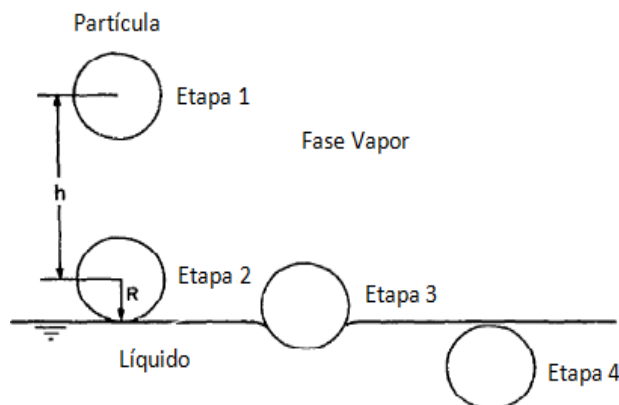
#### 2.4.2 Flotação em filme

Para determinar a molhabilidade de materiais particulados usando o método da flotação em filme (*film flotation* ou *skin flotation*), distribui-se de maneira uniforme sobre um líquido uma quantidade conhecida de sólido particulado e observa-se a fração das partículas que afundam no líquido. A fração de partículas que vão ficar na superfície e a fração que vai afundar no líquido dependem das características de molhabilidade do sólido e da tensão superficial do líquido. As quatro etapas que descrevem o processo de molhamento por flotação em filme, representadas esquematicamente na Figura 4, são as seguintes:

- i) liberação da partícula na fase vapor a uma altura  $h$ ;
- ii) a partícula atinge a superfície líquida com uma velocidade máxima (i. e. velocidade terminal) 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 4:** Determinação da molhabilidade por flotação em filme. Adaptado de Diao e Fuerstenau (1991).

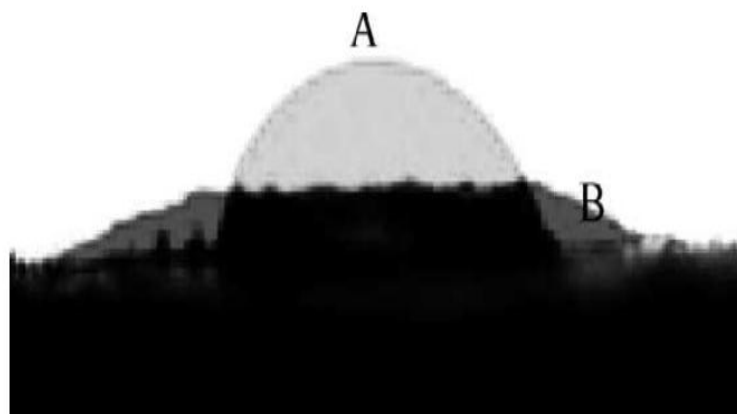
A fração molhável (liofílica) corresponde à parcela de sólido que afundou e a parte não-molhável (liofóbica), corresponde à parcela que não afundou. Essas parcelas são recuperadas, secas e pesadas. A seguir seu percentual mássico é plotado *versus* a tensão superficial do líquido para o qual foi realizado o experimento. Repetindo-se o experimento para vários líquidos com diferentes tensões superficiais, obtém-se 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 liofílica e liofóbica da amostra, é possível, a partir da equação de estado de Neumann, determinar o ângulo de contato aproximado do sólido (Lazghab *et al.*, 2005).

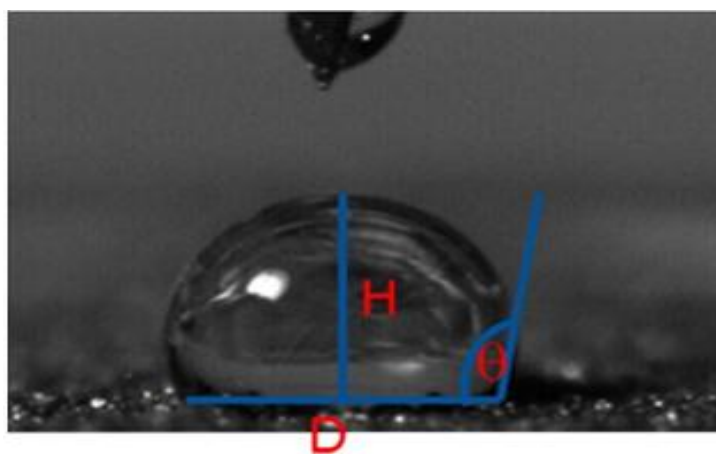
#### 2.4.3 Gota Sésil

No método da gota sésil, uma gota de um líquido devidamente purificado é depositada sobre a superfície de um sólido. A gota é observada com uma lente de baixo aumento e o ângulo de contato é medido através de um goniômetro. Este tipo de medida é chamado de estático (Roman-Gutierrez *et al.*, 2003). O valor do ângulo de contato de uma gota de líquido depende da energia de superfície da amostra e da tensão superficial do líquido. Se a gota se esparramar por toda a superfície do material, seu ângulo de contato será de aproximadamente zero, mas, se o espalhamento for parcial o ângulo de contato variará de 0 a 180 graus. O líquido selecionado determina o grau de molhabilidade e de interação com a superfície do substrato. Este líquido deve reunir as seguintes propriedades: baixa volatilidade, baixa viscosidade, ser estável e não atacar ou reagir com a superfície do substrato (Figura 5).

Através deste método, também é possível determinar o diâmetro  $D$  e a altura  $H$  da gota depositada sobre uma superfície (Figura 6).



**Figura 5:** 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).



**Figura 6:** Fotografia de uma gota de silicato de potássio na superfície de Fe-Mn usando o Photron Gravador de Vídeo Fastcam- Pci. Fonte: Susana *et al.* (2012).

### 2.5 Estado da arte com relação à medida de molhabilidade em alimentos em pó pela técnica de Washburn

Devido a sua grande importância, o fenômeno de molhamento é referido e estudado por vários autores. Alguns destes estudos estão relacionados à técnica de Washburn, entretanto, como esse método é apenas bem consolidado para materiais insolúveis, como determinados minerais, apenas alguns dos estudos utilizam o método para determinação da molhabilidade em particulados alimentícios.

Autores como Galet *et al.* (2004), em seus estudos sobre a molhabilidade e a taxa de dispersão de partículas de cacau em água, usaram a técnica de Washburn e o método da gota séssil para determinar o ângulo de contato da água, do 2-propanol e de uma mistura dos dois líquidos em diferentes concentrações na superfície do material. Os autores concluíram que as duas técnicas resultaram em ângulos de contato próximos (variando entre 48° a 80° para o método da gota séssil e de 48° a 89° para a técnica de Washburn) quando comparadas entre si.

No entanto, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura que utilizam a técnica de Washburn não utiliza outro método concomitante para comparar os resultados,

assumindo os valores encontrados como precisos. Exemplos desses artigos são os de Kiesvaara e Yliruusi (1993), que determinaram o ângulo de contato de lactose em pó a partir das taxas de penetração de água, metanol, propanol, butanol e octanol, encontrando valores que variaram entre 33,4° a 61,7°, e o de Forny *et al.* (2011), que usaram a técnica de Washburn para verificar a ascensão de óleo de girassol em leito de partículas de NaCl.

Outros métodos também são utilizados na determinação do ângulo de contato de partículas alimentícias, porém, os autores também não usam outra técnica para compararem com os valores encontrados. Em alguns estudos de molhabilidade de partículas alimentícias, os autores estudam o tempo total de molhamento, utilizando a técnica de flotação em filme (também chamada de teste de molhamento estático, para caso de materiais alimentícios), em que o tempo para completo molhamento das partículas é medido após o espalhamento das mesmas sobre a superfície líquida, e assim sua instantaneidade pode ser determinada. Como exemplos desses estudos, destacam-se autores como Vissotto *et al.* (2006), em seus estudos sobre a avaliação da influência dos processos de lecitinação e de aglomeração nas propriedades físicas de achocolatado em pó, e Peña (2003), que estudou a instantaneização de misturas contendo cacau em pó, em que determinou o tempo de molhamento utilizando o referido método.

O método da gota séssil também é utilizado na determinação do ângulo de contato de produtos alimentícios. Galet *et al.* (2004) utilizaram esse método para determinar o ângulo de contato de cacau em pó, e Roman-Gutierrez *et al.* (2003) também utilizaram o método da gota séssil para determinar os ângulos de contato de compactados de farinha de trigo em pó.

### 3 Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos os materiais e os métodos utilizados na execução deste trabalho.

#### 3.1 Materiais

Os sólidos analisados foram sacarose (açúcar comercial refinado marca União, fabricado por Docelar Alimentos e Bebidas AS, Brasil) e cloreto de sódio (P.A-ACS, PM 58,44 e pureza de 99,0%, fabricado por Labsynth Produtos para Laboratório Ltda). Os líquidos de molhamento foram água (destilada) e hexano (P.A-ACS, PM 86,18, fabricado por Dinâmica Química Contemporânea Ltda).

As propriedades de interesse dos fluidos para os cálculos de ângulo de contato são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Propriedades da água (e soluções de interesse) e do hexano a 20°C.

<i>Propriedade</i>	<i>T = 20°C</i>	<i>Fonte</i>
$\gamma$ (água pura)	$72,8 \times 10^{-3}$ N/m	Martins (2006)
$\gamma$ (solução saturada de sacarose)	$141 \times 10^{-3}$ N/m	Martins (2006)
$\gamma$ (solução 15%w/w NaCl)	$77,9 \times 10^{-3}$ N/m	Horibe <i>et al.</i> (1996)
$\gamma$ (hexano)	$1,84 \times 10^{-4}$ N/m	Perry (1999)
$\eta$ (água pura)	$1 \times 10^{-3}$ Pa.s	Perry (1999)
$\eta$ (solução saturada de sacarose)	$50 \times 10^{-3}$ Pa.s	Perry (1999)
$\eta$ (solução 2M de NaCl)	$1,097 \times 10^{-3}$ Pa.s	Weissenborn <i>et al.</i> (1996)
$\eta$ (hexano)	$3,2 \times 10^{-4}$ Pa.s	Perry (1999)

#### 3.2 Determinação da molhabilidade a partir da técnica de Washburn

Amostras de sacarose foram preparadas em três tubos de vidro de diâmetros de 4 mm, 5 mm e 6 mm. Para garantir a compactação do sólido e evitar a formação de caminhos preferenciais, o sólido foi colocado aos poucos dentro do tubo, e cada amostra foi levemente batida em uma superfície rígida por 100 vezes (Kirdponpattara *et al.*, 2013). Em todos os experimentos, a quantidade de amostra foi pesada para garantir que a pressão de compactação fosse aproximadamente a mesma (para um determinado diâmetro de tubo) e a temperatura foi medida antes e depois de cada experimento.

Para se medir de forma mais precisa possível a altura de ascensão do líquido ( $h$ ), cada tubo foi marcado até uma altura de 50 mm com um espaçamento de 5 mm a partir do zero (Figura 7). Um pedaço de papel filtro qualitativo (unifil, 80 g, cód. 501.012,  $d = 12,5$  cm) foi colocado na parte inferior do tubo para conter o leito de partículas no mesmo.



**Figura 7:** Tubo marcado com espaçamento de 5 mm, contendo amostra de sacarose

Em seguida, os tubos foram presos em uma garra, a qual era fixa em um suporte vertical. Água (ou hexano), previamente colocada em um recipiente sobre uma plataforma elevatória de laboratório (tipo “jack”), era erguida até tocar a superfície inferior do capilar (Figura 8). Neste momento, o cronômetro era acionado e coletavam-se dados de tempo para cada 5 mm de ascensão da água no capilar. Esse procedimento repetiu-se para os três tubos em quadruplicata. Essas repetições fornecem uma base para o cálculo do erro experimental, que serve como referência para a análise da significância dos efeitos dos fatores estudados (tipo de amostra e líquido, diâmetro do tubo).



**Figura 8:** Aparato experimental da técnica de Washburn.

Como a ascensão com o hexano mostrou-se bastante rápida, para auxiliar a coleta dos tempos, foi utilizada uma câmera de vídeo digital, para filmar o tempo de ascensão mostrado pelo cronômetro.

Com os dados obtidos nos experimentos, foram calculadas as inclinações das curvas de altura ao quadrado ( $h^2$ ) versus tempo ( $t$ ), e a partir da equação de Washburn (Equação (7)) foi determinado o ângulo de contato ( $\theta$ ).

Para a obtenção dos dados de molhabilidade do cloreto de sódio, foi utilizado o mesmo procedimento descrito acima, sendo que, devido ao fato de a ascensão, tanto com água como com hexano, ser rápida para este material, também se utilizou uma câmera para filmar os resultados.

Para obtenção da tensão superficial e da viscosidade de ambos os líquidos, a temperatura considerada foi uma média de ambas as medidas (antes e depois da ascensão do líquido). Entretanto, como os experimentos são relativamente rápidos, a máxima variação de temperatura obtida foi de 0,5 °C para um mesmo experimento. Entre experimentos a variação foi um pouco maior, aproximadamente 5°C, já que foram realizados em dias diferentes.

A análise estatística dos dados coletados foi feita mediante a metodologia de análise de variância (ANOVA), usando o Excel (Microsoft).

## 4 Resultados e Discussão

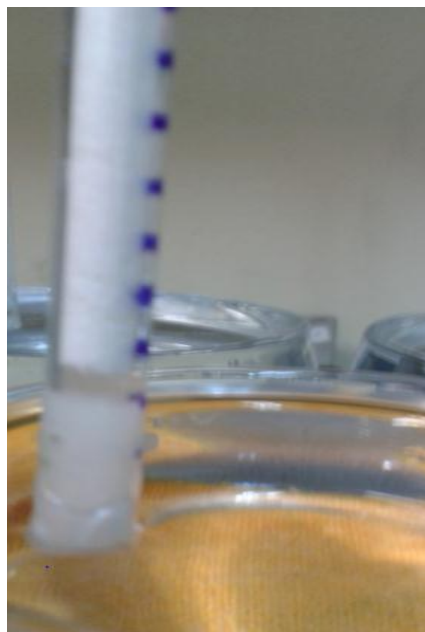
Nesta seção são apresentados os resultados obtidos nos experimentos realizados conforme a descrição e condições experimentais anteriormente citadas.

### 4.1 Observações experimentais importantes

Durante as diferentes etapas de realização de experimentos, foram feitas algumas observações com relação às características do leito de partículas e o processo de ascensão do líquido que foram importantes na definição de alguns dos procedimentos experimentais adotados.

Em amostras que não fossem devidamente compactadas, a ascensão do líquido seguia por caminhos preferenciais ao longo do leito, que eram formados por espaços entre as partículas que não estavam devidamente compactadas. Nesses casos, a medida de tempo era dificultada já que, na maioria das vezes, um lado do tubo estava completamente molhado enquanto o outro não. Para contornar esse problema, optou-se por acrescentar o sólido aos poucos e dar pequenas batidas no vidro com o auxílio de uma espátula. Assim, chegou-se à definição do procedimento de compactação descrito anteriormente, no qual, após o tubo estar cheio com a amostra, esse era levemente batido em uma superfície rígida por 100 vezes. Com isso o problema do surgimento de caminhos preferenciais foi reduzido significativamente.

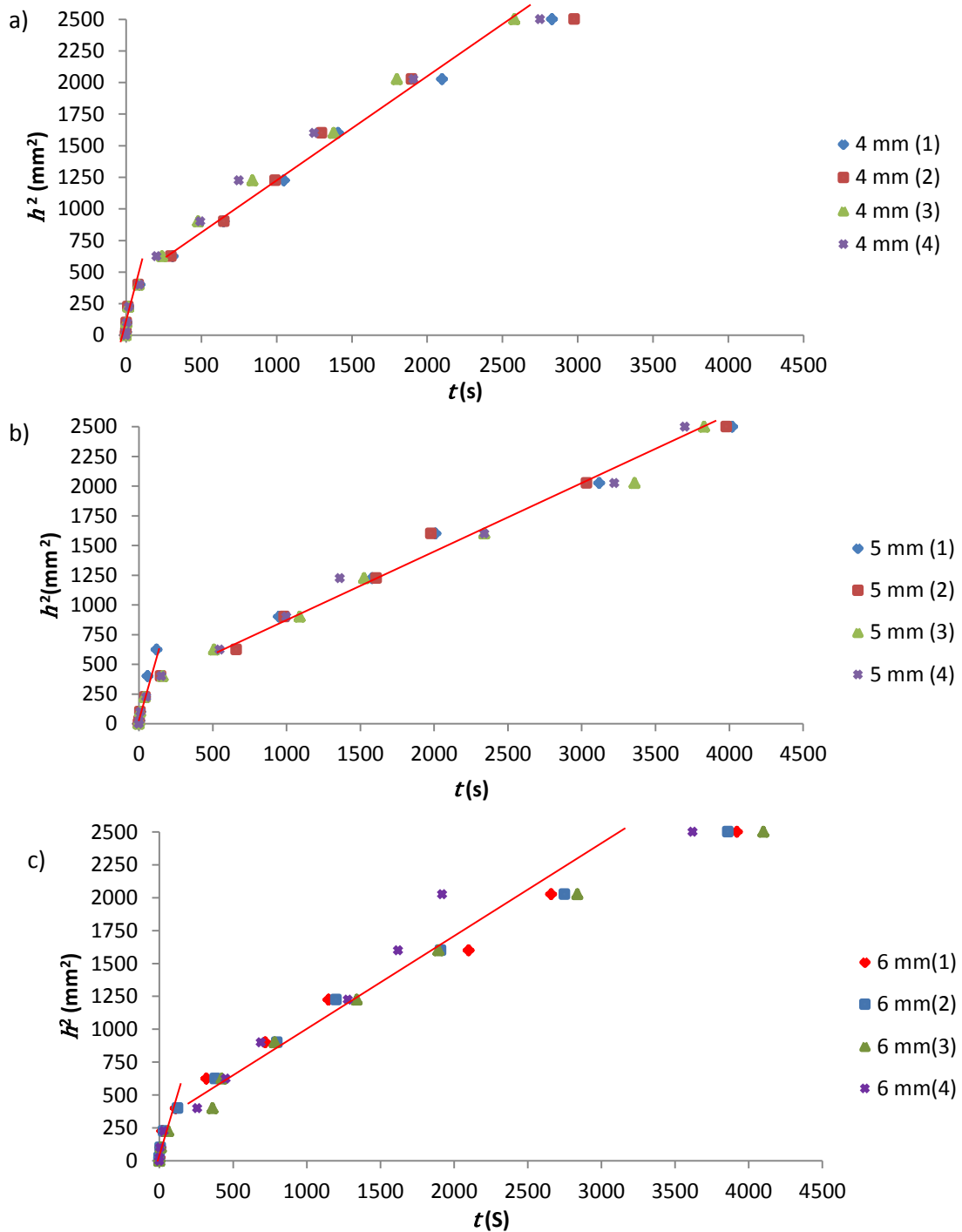
Outra observação foi em relação ao fato de que em alguns experimentos realizados com água e sacarose, a ascensão cessar ao atingir determinada altura, devido a uma divisão do leito sólido, com separação de uma camada inferior, conforme se observa na Figura 9. Tal comportamento pode ser atribuído a uma taxa de solubilização mais elevada nesses experimentos, ou devido à compactação não ter sido bem feita e formar uma seção vazia no interior do tubo, afetando de maneira mais drástica a estabilidade do leito. Nesses casos, o experimento era descartado e iniciava-se outro.



**Figura 9:** Experimento (com água) interrompido devido a uma separação no leito sólido (sacarose).

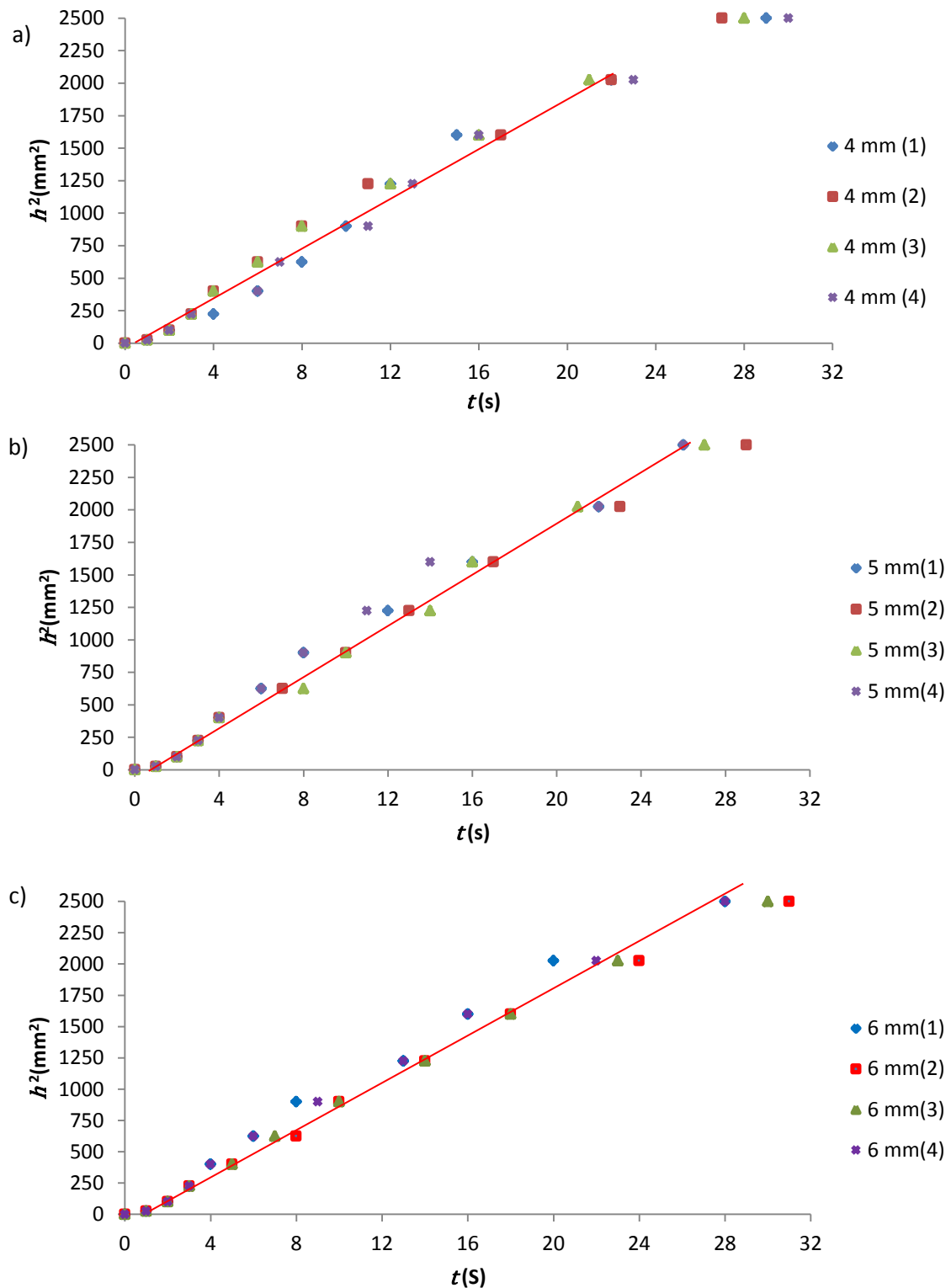
### 4.2 Ascensão capilar em amostras de sacarose

A Figura 10 apresenta os resultados de ascensão capilar de água nas amostras de sacarose, através das curvas de  $h^2$  versus  $t$  obtidas em quadruplicatas, referidas como (1), (2), (3), (4), para os diâmetros de tubo de 4 mm (Figura 10a), 5 mm (Figura 10b) e 6 mm (Figura 10c). Complementarmente, a Figura 11 mostra os dados equivalentes para a ascensão capilar do hexano nas amostras de sacarose.



**Figura 10:** Ascensão da água em tubos de diferentes diâmetros contendo sacarose. (a) tubo de 4 mm, (b) tubo de 5 mm, (c) tubo de 6 mm.





**Figura 11:** Ascensão do hexano em tubos de diferentes diâmetros contendo sacarose. (a) tubo 4 de mm, (b) tubo de 5 mm, (c) tubo de 6 mm.

Na Figura 10, observa-se que há uma rápida ascensão da água até aproximadamente 15 mm de altura e, depois, a taxa de molhamento (inclinação  $h^2/t$ ) diminui significativamente, o que resulta em duas inclinações distintas e uma pequena zona de transição ao longo de um mesmo experimento. Uma possível explicação para esse comportamento seria a solubilização parcial da sacarose em água, o que pode promover um aumento da viscosidade e da tensão superficial da água à medida que o líquido

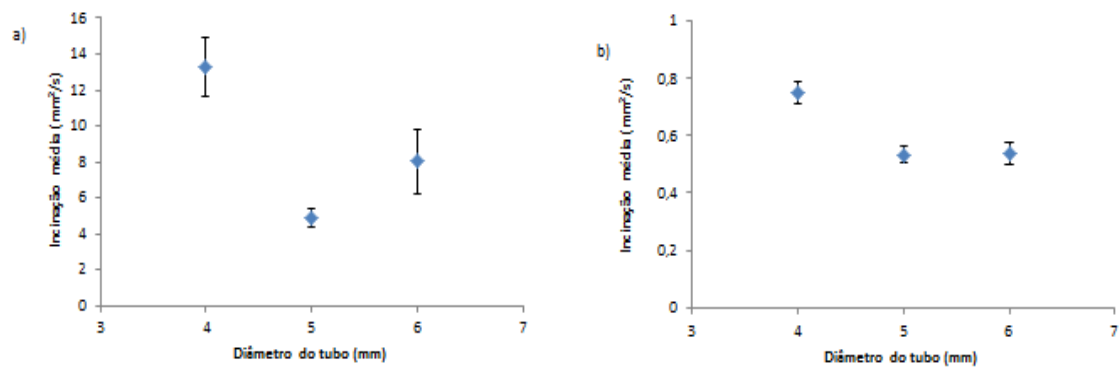
ascende no capilar. Já nos experimentos com hexano (Figura 11), este comportamento não é observado, ou seja, não ocorre variação na taxa de ascensão ao longo do experimento. Esta mudança de comportamento pode ser atribuída à diferença de solubilidade da sacarose nos dois líquidos, sendo insolúvel em hexano e altamente solúvel em água (66,7% em massa); (Stephen *et al.*, 1963).

O aumento da concentração de açúcares em água provoca uma elevação na tensão superficial quando comparada a tensão superficial da água pura (Docoslis *et al.*, 2000). Para o caso da sacarose, o valor aumenta de  $72,8 \times 10^{-3}$  N/m (água pura) para  $141 \times 10^{-3}$  N/m (solução saturada). Esse aumento levaria a um aumento da taxa de ascensão capilar da água à medida que a sacarose vai sendo solubilizada, formando uma solução saturada. Por outro lado, um aumento na concentração de sacarose de 10 a 60% em peso acarreta um aumento de viscosidade de  $1,17 \times 10^{-3}$  Pa.s para  $44,27 \times 10^{-3}$  Pa.s (Martins, 2006). Este efeito aumenta a resistência ao escoamento do líquido através do leito de partículas. Assim, o resultado encontrado está qualitativamente de acordo com a Equação 6, já que como o aumento de viscosidade seria muito maior que o aumento da tensão superficial, o esperado seria uma diminuição efetiva da taxa de ascensão da solução com relação à água pura.

As inclinações das curvas  $H^2$  vs  $t$  para a ascensão de água em sacarose para as duas regiões distintas (antes e depois de 15 mm) apresentadas na Figura 10 encontram-se na Tabela 2. Nesta tabela também estão os valores para a inclinação média, o  $R^2$  (valor mínimo) e o desvio-padrão associado a cada uma das condições experimentais. Adicionalmente, a Figura 12 mostra a variação dos valores médios das inclinações encontrados em função do diâmetro do tubo para a água, levando em consideração a existência das duas regiões distintas.

**Tabela 2:** Determinação da inclinação das curvas de ascensão capilar ( $H^2$  versus  $t$ ) da água em sacarose para tubos de diferentes diâmetros.

Parâmetro	Fluido: água					
	Região 1 (< 15 mm)			Região 2 (> 15 mm)		
Diâmetro do tubo (mm)	4	5	6	4	5	6
Inclinação (mm <sup>2</sup> /s)– Exper. (1)	13,99	4,88	10,65	0,74	0,49	0,52
Inclinação (mm <sup>2</sup> /s)– Exper. (2)	14,44	5,06	7,12	0,71	0,55	0,53
Inclinação (mm <sup>2</sup> /s)– Exper. (3)	13,71	5,44	7,32	0,79	0,53	0,50
Inclinação (mm <sup>2</sup> /s)– Exper. (4)	10,84	4,18	6,92	0,73	0,55	0,59
Inclinação média (mm <sup>2</sup> /s)	13,25	4,89	8,00	0,74	0,53	0,54
R <sup>2</sup> (mínimo)	0,95	0,92	0,91	0,96	0,98	0,91
Desvio-padrão (mm <sup>2</sup> /s)	1,63	0,53	1,77	0,036	0,029	0,039
Erro (desvio-padrão/média)	12%	11%	22%	5%	5%	7%



**Figura 12:** Influência do diâmetro do tubo nas medidas de ascensão capilar da água em sacarose usando a técnica de Washburn. (a) Região 1, (b) Região 2.

A análise de variância (ANOVA) mostrou que as inclinações médias de ambas as regiões variam de acordo com o diâmetro do tubo (Figura 12), indicando que há influência do diâmetro do tubo nas medidas de ascensão capilar utilizando a técnica de Washburn. Possíveis explicações para essa variação poderiam estar relacionadas com o efeito do diâmetro do tubo sobre a compactação do leito e na intensidade da contribuição da parede sobre a porosidade média. Com relação à compactação, quanto maior o diâmetro do tubo, maior a massa de partículas no leito, provocando uma maior compactação do leito e, conseqüentemente, menor tamanho médio de poros. Nesse sentido, é importante lembrar que, de acordo com a Equação (6), a taxa de ascensão do líquido diminui com a diminuição deste parâmetro. No tocante à contribuição da parede para o diâmetro médio de poros, deve-se lembrar que junto à parede, devido à restrição geométrica existente, a porosidade deverá ser um pouco maior que na região central do leito. Desta forma, pode-se esperar que quanto menor o diâmetro do tubo, maior o diâmetro médio de poros, para um mesmo nível de compactação. A possibilidade de influência da compactação já foi proposta por Kirdponpattara *et al.* (2013) na análise de ascensão capilar de água em leitos formados por partículas de polímeros termoplásticos sintéticos. Tais hipóteses também estão de acordo com o fato de os dados indicarem que existe um valor limite de inclinação à medida que o diâmetro aumenta. No entanto, para confirmar a existência deste limite, deveriam ser analisados um número maior de tubos de diferentes diâmetros.

Para ambas as regiões, os valores de  $R^2$  obtidos na regressão linear foram superiores a 0,91, o que indica que o modelo consegue explicar bem os dados observados. O erro para a região 1 manteve-se abaixo de 22% e para a região 2, abaixo de 10%. O fato de os erros observados na primeira região serem maiores está relacionado com sua maior taxa de ascensão, o que aumenta o erro nas medições de altura vs tempo, e curta duração, fazendo com que somente um número muito pequeno de pontos possa ser obtido nesta região.

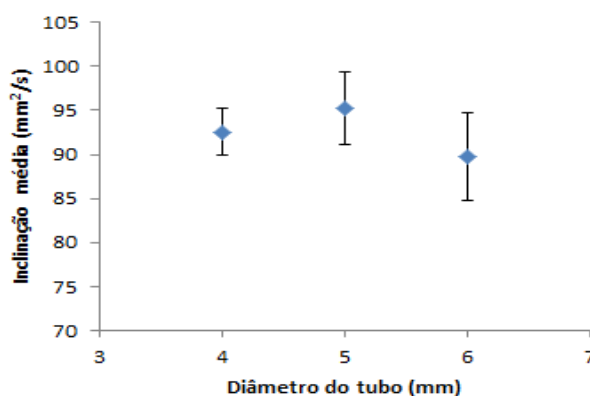
A Tabela 3 mostra os resultados obtidos para a inclinação das curvas  $h^2$  vs  $t$  para a ascensão de hexano em sacarose, bem como a média, o  $R^2$  (mínimo) e o desvio-padrão associado a cada uma das condições experimentais, enquanto a Figura 13 mostra a variação dos valores médios das inclinações encontrados em função do diâmetro do tubo para a ascensão do hexano em sacarose.

**Tabela 3:** Determinação da inclinação das curvas de ascensão capilar ( $h^2$  versus  $t$ ) do hexano em sacarose para tubos de diferentes diâmetros.

Parâmetro	Fluido		
	Hexano		
Diâmetro do tubo	4 mm	5 mm	6 mm
Inclinação (mm <sup>2</sup> /s)– Exper. (1)	93,30	97,06	94,99
Inclinação (mm <sup>2</sup> /s)– Exper. (2)	94,23	89,22	84,35
Inclinação (mm <sup>2</sup> /s)– Exper. (3)	94,12	96,31	86,99
Inclinação (mm <sup>2</sup> /s)– Exper. (4)	88,55	98,45	92,70
Inclinação média (mm <sup>2</sup> /s)	92,55	95,26	89,76
R <sup>2</sup> (mínimo)	0,98	0,98	0,98
Desvio-padrão (mm <sup>2</sup> /s)	2,699	4,124	4,931
Erro (desvio-padrão/média)	2,9%	4,3%	5,5%

A elevada inclinação observada em todos os experimentos de ascensão do hexano em sacarose (Tabela 3) é resultado da baixa tensão superficial do hexano, o que o caracteriza como um líquido fortemente molhante ( $\theta \approx 0$ ) e faz com que o tempo de ascensão seja bastante rápido.

Os valores de R<sup>2</sup> em todas as medidas encontram-se acima de 0,98, o que indica que o modelo é representativo em relação aos dados observados. O erro em todos os experimentos mantem-se abaixo de 10%, o que é considerado aceitável.



**Figura 13:** Influência do diâmetro do tubo nas medidas de ascensão capilar do hexano em sacarose usando a técnica de Washburn.

Não há influência do diâmetro do tubo nas medidas de ascensão capilar do hexano em sacarose. Tal resultado pode ser devido a grande diferença de tensão superficial e viscosidade entre a água e o hexano. Como essas diferenças são de maior ordem de magnitude que as possíveis diferenças na porosidade média associadas ao nível de compactação do leito, discutidas anteriormente, elas podem fazer com que a influência daquele fator na taxa de ascensão passe a ser desprezível. Isso estaria de acordo com o valor elevado de taxa de ascensão, quando se compara os dois líquidos utilizados.

Com base na Equação (7) e nos dados das Tabelas 1, 2 e 3, foram calculados valores dos ângulos de contato da água na superfície da sacarose, os quais são apresentados na Tabela 4.

Devido à baixa variação das inclinações médias do hexano em relação aos diferentes diâmetros de tubo, foi utilizado um valor médio de inclinação, obtido através da média das médias apresentadas na Tabela 3, nos cálculos do ângulo de contato.

**Tabela 4:** Ângulo de contato da água com sacarose.

Parâmetro	Fluido: água					
	Pontos até 15 mm			Pontos acima de 15 mm		
	4 mm	5 mm	6 mm	4 mm	5 mm	6 mm
Diâmetro do tubo	4 mm	5 mm	6 mm	4 mm	5 mm	6 mm
$\theta(^{\circ})$ – Exper. (1)	83,13	87,61	84,78	89,63	89,76	89,75
$\theta(^{\circ})$ – Exper. (2)	82,91	87,52	86,51	89,65	89,73	89,74
$\theta(^{\circ})$ – Exper. (3)	83,27	87,33	86,41	89,61	89,74	89,75
$\theta(^{\circ})$ – Exper. (4)	84,68	87,95	86,61	89,64	89,73	89,71
$\theta(^{\circ})$ - (médio)	83,50	87,60	86,08	89,63	89,74	89,74
Desvio-padrão ( $^{\circ}$ )	0,80	0,26	1,44	0,02	0,01	0,02
Erro	0,96%	0,30%	1,01%	0,02%	0,02%	0,02%

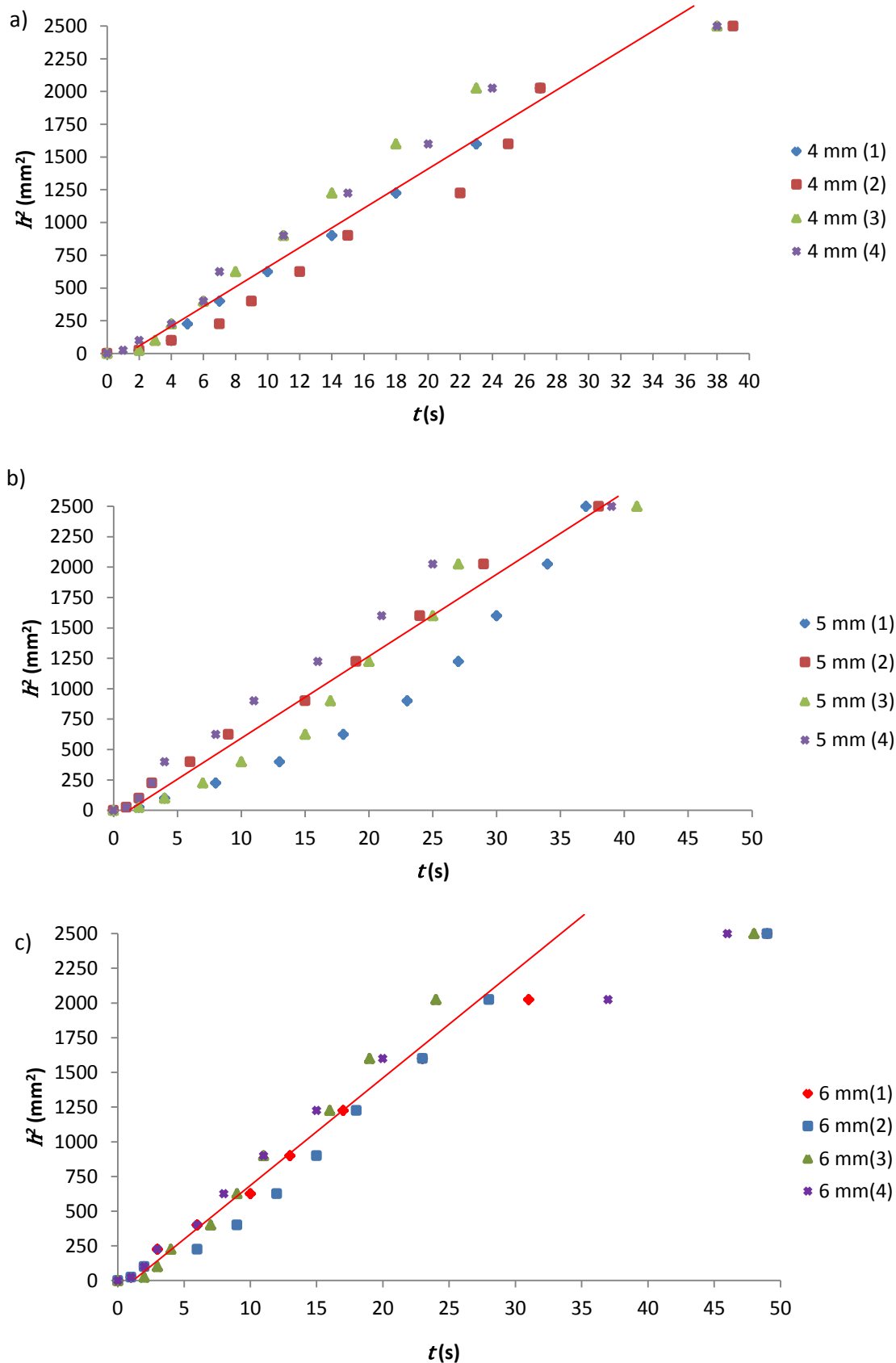
A Tabela 4 mostra valores de ângulo de contato para as duas regiões de taxa de ascensão diferente. Para a região 1 (até 15 mm) os cálculos foram feitos utilizando as propriedades físicas da água pura na temperatura de teste, enquanto que para a região 2 os valores foram estimados com base nas propriedades físicas de uma solução saturada de sacarose em água na mesma temperatura. Observa-se uma diferença entre os valores obtidos nas duas condições, o que indica que para obter-se valores mais confiáveis do ângulo de contato para a região 2 seria importante medir com precisão as características da solução ascendente.

Outro aspecto a salientar com relação aos dados da Tabela 4, é que a variação do ângulo de contato de um tubo para outro é pequena se comparada com a variação verificada para as inclinações (Tabela 2). Tal comportamento é um pouco intrínseco à função utilizada (Acos). Além disso, se as diferenças observadas nas inclinações representam diferenças relevantes em termos de tempo de processo, significaria que a medida de ângulo de contato teria que ser de uma precisão bastante grande para ter utilidade prática. Sendo assim, a medida de inclinação poderia até ser um parâmetro mais representativo como informação para uso em processos ou análises comparativas de desempenho de produto (em função da sua maior precisão de medida), desde que a granulometria dos materiais avaliados sejam semelhantes.

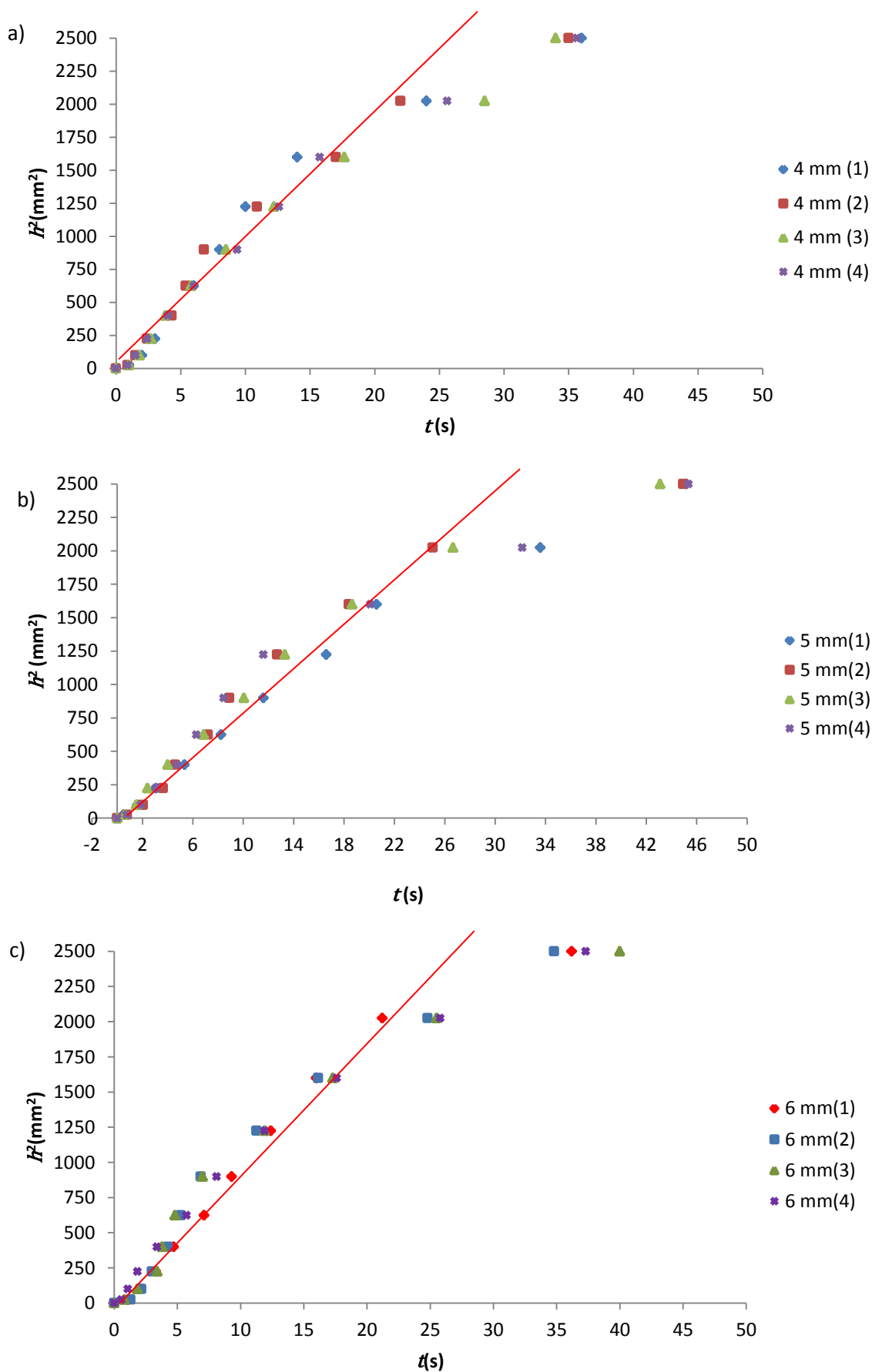
### 4.3 Ascensão capilar em amostras de cloreto de sódio

A Figura 14 apresenta os resultados de ascensão capilar de água nas amostras de cloreto de sódio, através das curvas de  $h^2$  versus  $t$  obtidas em quadruplicatas para os diâmetros de tubo de 4 mm (Figura 14a), 5 mm (Figura 14b) e 6 mm (Figura 14c).

Complementarmente, a Figura 15 mostra os dados equivalentes para a ascensão capilar do hexano nas amostras de NaCl.



**Figura 14:** Ascensão da água em tubos de diferentes diâmetros contendo NaCl. (a) tubo de 4 mm de diâmetro, (b) tubo de 5 mm de diâmetro, (c) tubo de 6 mm de diâmetro.



**Figura 15:** Ascensão do hexano em tubos de diferentes diâmetros contendo NaCl. (a) tubo de 4 mm, (b) tubo de 5 mm, (c) tubo de 6 mm.

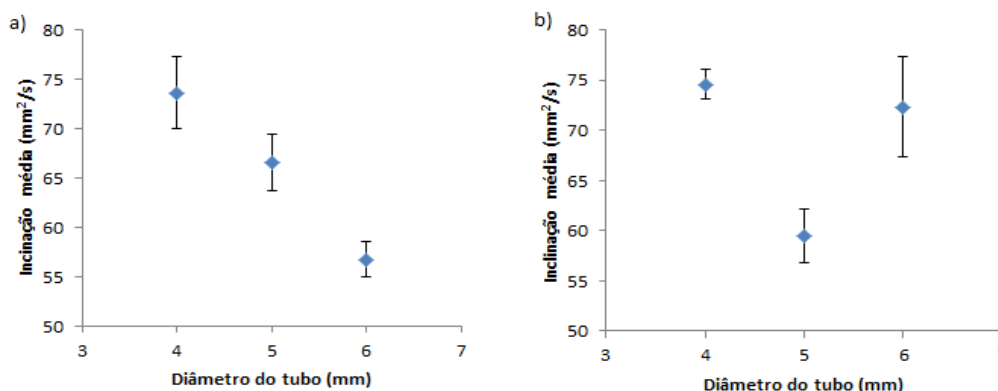
É possível verificar que a taxa de ascensão da água no NaCl é maior que a obtida com sacarose. Ainda, nesse caso, não foi observada variação na inclinação ao longo de um experimento (i.e. duas regiões distintas), e seu comportamento é bem próximo ao da ascensão do hexano. Esse resultado indica que a influência dos parâmetros físico-químicos é menor para o NaCl, quando comparado à sacarose, já que o efeito da solubilização do NaCl sobre os valores de tensão superficial e viscosidade da água é significativamente menor do que o correspondente efeito causado pela solubilização da sacarose (vide Tabela 1).

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos para a inclinação de cada uma das retas (obtidas via regressão linear com todos os pontos de cada curva  $h^2$  vs.  $t$ ), bem como a inclinação média, o  $R^2$  (mínimo) e o desvio-padrão associado a cada uma das condições experimentais. Em todos os casos, o erro associado (desvio-padrão/média) é menor do que 10%, o que é considerado aceitável.

**Tabela 4:** Determinação da inclinação das curvas de ascensão capilar da água em NaCl para tubos de diferentes diâmetros.

Parâmetro	Fluido					
	Água			Hexano		
	4 mm	5 mm	6 mm	4 mm	5 mm	6 mm
Diâmetro do tubo	4 mm	5 mm	6 mm	4 mm	5 mm	6 mm
Inclinação ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )– Exper. (1)	78,30	62,41	55,52	74,49	57,60	77,08
Inclinação ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )– Exper. (2)	69,69	67,11	57,53	76,70	61,05	75,76
Inclinação ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )– Exper. (3)	74,36	67,88	58,94	73,26	62,49	66,47
Inclinação ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )– Exper. (4)	72,16	68,98	55,06	73,97	56,97	69,96
Inclinação média ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	73,63	66,60	56,76	74,61	59,53	72,32
$R^2$ (mínimo)	0,95	0,92	0,90	0,92	0,91	0,93
Desvio-padrão ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	3,65	2,89	1,80	1,48	2,66	4,97
Erro	5%	4%	3%	2,0%	4,5%	6,9%

A Figura 16 mostra a variação dos valores médios das inclinações encontrados em função do diâmetro do tubo para os dois fluidos.



**Figura 16:** Influência do diâmetro do tubo nas medidas de ascensão capilar em tubos contendo NaCl usando a técnica de Washburn. (a) água, (b) hexano.



A Figura 16 mostra que há variação da inclinação média entre os diferentes diâmetros de tubo nas medidas de ascensão capilar da água e do hexano, utilizando a técnica de Washburn em cloreto de sódio. Para o caso da ascensão da água (Figura 16a), o resultado mostra que há uma tendência similar ao observado para o sistema água-sacarose. Entretanto, para o caso do hexano, essa tendência não é observada. A variação da inclinação média entre os diferentes diâmetros de tubo no caso do hexano (Figura 16b) em NaCl é mais acentuada quando comparada à correspondente variação no sistema hexano-sacarose, para o qual o diâmetro do tubo não influenciou significativamente no processo de ascensão capilar. Além disso, as inclinações médias de ascensão do hexano em NaCl são menores do que do sistema hexano-sacarose, e sua taxa de ascensão é próxima do sistema água-NaCl.

A análise de variância (ANOVA) mostra que, tanto para o sistema água-NaCl como para o sistema hexano-NaCl, há influência do diâmetro do tubo nos resultados obtidos para as medidas de inclinação  $h^2/t$  utilizando a técnica de Washburn. No entanto, neste caso não é possível explicar as diferenças encontradas com relação ao sistema sacarose-água somente com base nas variações de viscosidade e tensão superficial. Assim, seria necessária uma caracterização detalhada das características dos dois sólidos utilizados (sacarose e NaCl) em termos de distribuição granulométrica e formato de partículas para poder chegar a conclusões mais definitivas.

Para ambos os líquidos, os valores de  $R^2$  obtidos na regressão linear foram superiores a 0,9, indicando que o modelo explica bem os resultados observados, além disso, o erro se manteve abaixo de 10%, o que é aceitável para as medidas de ascensão capilar utilizando a técnica de Washburn.

Com base na Equação (7) e nos dados das Tabelas 1 e 5, foram calculados valores dos ângulos de contato da água na superfície do cloreto de sódio, os quais são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Ângulo de contato da água com cloreto de sódio.

<i>Diâmetro do tubo</i>	<i>4 mm</i>	<i>5 mm</i>	<i>6 mm</i>
$\theta$ (°) - <i>Exper. (1)</i>	33,89	48,58	53,94
$\theta$ (°) - <i>Exper. (2)</i>	42,37	44,65	52,42
$\theta$ (°) - <i>Exper. (3)</i>	37,97	43,97	51,33
$\theta$ (°) - <i>Exper. (4)</i>	40,09	43,00	54,29
$\theta$ (°) - <i>médio</i>	38,58	45,05	52,99
<i>Desvio-padrão</i> (°)	3,60	2,44	1,37
<i>Erro</i>	9,34%	5,43%	2,59%

O ângulo de contato varia com o diâmetro do tubo, aumentando à medida que o diâmetro do tubo aumenta. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de a variação da tensão superficial e da viscosidade com o aumento da concentração ser menor do que a variação apresentada pelo aumento da concentração da sacarose. Outro fator que pode estar influenciando é o tempo de contato do sólido com o líquido. Como o tempo de molhamento é pequeno no caso das medidas realizadas com o NaCl, a influência das propriedades físico-químicas desse material podem influenciar pouco nas propriedades do líquido, sendo o processo caracterizado pela ascensão da água pura.

## 5 Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros

Apesar da complexidade físico-química dos sistemas estudados, a partir dos resultados obtidos foi possível obter valores de ângulo de contato condizentes com a natureza das substâncias: maior ângulo de contato (entre 83 e 89°) e diferença significativa entre as taxas de ascensão da água e do hexano para sacarose, e menor ângulo de contato (entre 38 e 53°) e taxas de ascensões similares para os dois líquidos no caso do NaCl.

O diâmetro do tubo apresentou influência tanto no ângulo de contato obtido, como na variabilidade das medidas, sendo que essa influência parece depender das características físico-químicas de cada sistema em particular.

Outra observação é que, dependendo do sistema considerado, o processo de ascensão capilar exibe duas regiões distintas (e.g. sistema água/sacarose).

Para tais casos, ainda devem ser realizados estudos complementares, a fim de determinar o potencial prático de aplicação para essas informações.

Ainda, como sugestão de trabalhos futuros, pode-se determinar o ângulo de contato para a sacarose e para o cloreto de sódio, utilizando outras técnicas, para que se possa ter um meio de comparação entre os resultados obtidos por diferentes métodos para uma mesma substância.

Além disso, seria importante caracterizar a distribuição granulométrica e formato de partículas para os dois sistemas estudados, com a finalidade de entender melhor as diferenças encontradas entre os dois materiais em termos de dependência da taxa de ascensão com o diâmetro dos tubos.

## 6 Referências bibliográficas

BARNES, G.; GENTLE, I. *Capillarity and the mechanics of surfaces*. In: (Ed.). *An Introduction to Interfacial Science*. 1<sup>a</sup> ed. Grã-Bretanha: Oxford University Press, cap. 2, p. 8-20, 2005

CHAU, T.T.; BRUCKARD, W.J.; KOH, P.T.L.; NGUYEN, A.V. *A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice* *Advances in Colloid and Interface Science* n. 150, p. 106–115, 2009.

DIAO, J. and FUERSTENAU, D. W. *Characterization of the wettability of solid particles by film flotation and theoretical analysis*. *Colloids and Surfaces* n. 60, p. 145-160, 2001.

DOCOSLIS A.; GIESE, R.F.; VAN, O and VAN, C.J. *Influence of the water–air interface on the apparent surface tension of aqueous solutions of hydrophilic solutes* *Colloids and Surfaces*: p. 147–162, 2000.

FARIAS, M.G; LIMA, de R.F.M.; CARVALHO, de C.W.P. *Efeito do ângulo de contato e atividade de água em filmes de amido com polpa de fruta*. Mestre em ciência e tecnologia de alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2011.

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.

GALET, L. V.; 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.

HORIBE, A.; FUKUSAKO, S. and YAMADA, M. *Surface Tension of Low-Temperature Aqueous Solutions*, 1996 *International Journal of Thermophysics*, Vol. 17, n. 2, 1996.

*Wettability IDF Method*. 2012. Disponível em: <<http://www.niro.com/niro/cmsdoc.nsf/webdoc/ndkw6u9bd3>>. (Jinapong, Suphantharika et al. 2008).

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.

KIRDPONPATTARA, S.; PHISALAPHONG, M. and NEWBY, B. M. Z. *Applicability of Washburn capillary rise for determining contact angles of powders/porous materials*. *Journal of Colloid and Interface Science* 397, p. 169-176, 2013.

KWOK, D.Y.; NEUMANN, A.W.; *Adv Colloid Interface Sci* n. 81, p. 167–249, 1999

LAM, C.N.C.; WU, R.; LI D.; HAIRA, M.L. and NEUMANN, A.W. *Study of the advancing and receding contact angles: liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis*. *Advances in Colloid and Interface Science*: p. 169-191, 2002.

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

LEITE, J. T. C.; MURR, F. E. X.; PARK, K. J. *Transição de fases em alimentos: influencia no processamento e armazenagem*. Rev. Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, vol. 7, n. 1, p. 83-96. 2005.

MARTINS, de F.L. *Desenvolvimento experimental, modelagem e simulação do processo de evaporação osmótica para concentração de soluções de sacarose contendo aroma de frutas tropicais*, 2006.

MATTOS, de A.C.H. *Determinação da molhabilidade de materiais particulados na indústria alimentícia*, 2012.

MEDEIROS, M. L.; AYROSA, A. M. I. B.; LANNES, S. C. S.; PITOMBO, R. N. M. *Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products*. Journal of Food Engineering, n.73, p. 402-406, 2006.

MEURSING, E. H. *Cocoa Powder for Industrial Processing*. 2<sup>a</sup> ed. Holland: Cacaofabriek den Zoan B.V.,1983.

OSBORNE III, K.L. *Temperature-Dependence of the Contact Angle of Water on Graphite, Silicon, and Gold*. Thesis Submitted to the Faculty of the Worcester Polytechnic Institute, 2009.

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

PELEG, M. *Physical characteristics of food powders*. N: Peleg, M.; Bagley, E. B. *Physical properties of foods*, 1983.

PEÑA, L. M. R., *Estudo da instantaneização de misturas contendo cacau em pó por aglomeração com jato de vapor*. (Tese de dissertação de doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas: p. 259, 2003.

Perry, R.H., Chilton, C.H. *Chemical Engineers Handbook*. McGraw-Hill Kogakusha, LTD., 1999.

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.; AX, K(Kirdponpattara, Phisalaphong et al. 2013).; BEHREND, O. *Product engineering of dispersed systems*. Trends in Food Science & Technology, v. 14, n. 1-2, p. 9-16, 2003.

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 Ltda: p .657–684, 1980.

STEPHEN, H.; STEPHEN, T. *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, vol. 1, part 1, Pergamon, Oxford, p. 457–519, 1963.

SUBRAHMANYAM, T.V.; PRESTIDGE, C.A. and RALSTON, J. *Miner Eng.* 9 (1996) 727.

SUSANA, L.; CAMPACI, F.; SANTOMASO, A. C. *Wettability of mineral and metallic powders: Applicability and limitations of sessile drop method and Washburn's technique Powder Technology* p. 226, 68–77, 2012.

SZEKELY, J.; NEWMAN, A.W. and CHUANG, Y.K. *Colloid Interface Sci.*, n. 35, p. 273, 1971.

VISSOTTO, F. Z.; MONTENEGRO, F. M.; SANTOS, DOS J. M. E OLIVEIRA, DE S. J. *Avaliação da influência dos processos de lecitinação e de aglomeração nas propriedades físicas de achocolatado em pó*. *Ciência Technol. Aliment.*, p. 666-671, 2006.

WEISSENBORN, P. K. and PUGH, R. J. *Surface Tension of Aqueous Solutions of Electrolytes: Relationship with Ion Hydration, Oxygen Solubility, and Bubble Coalescence*. *journal of colloid and interface science* 184: P. 550–563, 1996.