



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
DO SUL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Modelagem do fenômeno de ascensão capilar em leitos de partículas parcialmente solúveis

Tese de Doutorado

Martim Victor Hammes

Porto Alegre, junho de 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MODELAGEM DO FENÔMENO DE ASCENSÃO CAPILAR EM LEITOS DE PARTÍCULAS
PARCIALMENTE SOLÚVEIS

Martim Victor Hammes

Tese submetido ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores:

Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Caciano Pelayo Zapata Noreña

Coorientador:

Alexandre Hahn Englert

Porto Alegre, junho de 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a defesa de Qualificação de Tese de Doutorado, cujo projeto é intitulado “*Modelagem do fenômeno de ascensão capilar em leitos de partículas parcialmente solúveis*”, elaborada por Martim Victor Hammes, como pré-requisito para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Davidson Martins Moreira

Prof. Dr. Pedro Juarez Melo

Prof. Dra. Rosane Rech

Resumo

Uma das técnicas mais utilizadas para avaliação da molhabilidade de sólidos em pó é a técnica de ascensão capilar, na qual o ângulo de contato é estimado de forma indireta pelo modelo clássico de Washburn. No entanto, este modelo não leva em consideração o efeito da dissolução do leito de partículas para o caso de sólidos solúveis no líquido molhante, o qual constitui uma limitação importante na sua aplicação para diversos materiais. Assim, o presente trabalho tem como objetivo principal a elaboração de um novo modelo matemático para a análise de dados de ascensão capilar considerando a dissolução parcial do leito de partículas durante as medidas. Paralelamente, como consequência da necessidade de especificar adequadamente as condições de teste para o estudo de adequação do modelo, definiu-se como objetivo adicional a avaliação do efeito da atividade de água (a_w) do material particulado e da umidade do ambiente sobre o valor de ângulo de contato obtido pela técnica de Washburn. Esta parte do estudo foi realizada utilizando celulose microcristalina (CMC) como material de referencia. Observou-se que o ângulo de contato CMC-água diminui linearmente com a_w , enquanto a dependência com a umidade foi não linear, sendo mais pronunciada abaixo da umidade da monocamada. Embora tenha sido observado que a umidade relativa do ambiente durante o período de realização de um teste de ascensão capilar não afeta os resultados obtidos, mostrou-se que este parâmetro é relevante na determinação do ângulo de contato pela técnica de Washburn, porque afeta o conteúdo de umidade do material ao final da etapa de preparação das amostras para análise. Com relação ao desenvolvimento do modelo matemático para a análise de dados de ascensão capilar em leitos com dissolução parcial, o modelo proposto, designado modelo DM-Washburn, foi obtido a partir da integração da equação de Navier-Stokes (assim como o modelo de Washburn), porém introduzindo uma dependência do diâmetro do capilar (i.e. poro no leito de partículas) em função da posição vertical e do tempo como estratégia para quantificar os efeitos da dissolução. A comparação entre os modelos DM-Washburn e clássico Washburn em termos de qualidade de ajuste foi realizada utilizando dados experimentais de ascensão capilar em leitos de D-(+)-glicose e lactose, utilizando como líquidos molhantes água pura e soluções aquosas desses dois materiais com concentrações até saturação. O modelo DM-Washburn possibilitou obter estimativas do ângulo de contato independentes da concentração do carboidrato do líquido molhante, com

valores de desvio relativo médio inferiores a 5% para todas as condições testadas, representando uma melhoria efetiva na modelagem da ascensão capilar para sistemas nos quais ocorre a dissolução parcial do leito no líquido molhante. Além disso, os testes realizados com celulose microcristalina (CMC), um material insolúvel em água, mostraram a consistência do modelo DM-Washburn em experimentos tradicionais de ascensão capilar, isto é, sem dissolução significativa do leito de partículas. Os resultados obtidos neste estudo indicam que o modelo DM-Washburn tem um grande potencial para avaliar a molhabilidade de materiais solúveis.

Sumário

Lista de Símbolos	- 11 -
Lista de abreviaturas e siglas	- 13 -
1. Introdução	- 15 -
2. Revisão bibliográfica	- 19 -
2.1. Importância da determinação da molhabilidade de alimentos.....	- 19 -
2.2. Técnicas utilizadas para determinação do ângulo de contato em alimentos	- 20 -
2.3. Técnica de ascensão capilar de Washburn	- 25 -
2.4. Fatores que influenciam na precisão e na acurácia da técnica de Washburn	- 29 -
2.4.1. Preparação do leite compactado.....	- 29 -
2.4.2. Líquido de referência	- 32 -
2.4.3. Aquisição dos dados de massa (ou altura) versus tempo	- 33 -
2.4.4. Umidade da amostra e umidade relativa do ambiente.....	- 34 -
2.4.6. Inchamento/dissolução	- 35 -
3. Materiais e métodos	- 39 -
3.1 Materiais	- 39 -
3.2. Caracterização dos materiais particulados.....	- 40 -
3.3. Isoterma de sorção de umidade da CMC.....	- 40 -
3.4. Preparo e caracterização físico-química das soluções de glicose.....	- 42 -
3.5. Determinação do ângulo de contato pela técnica de Washburn	- 43 -
3.6. Avaliação do efeito da a_w na determinação do θ da CMC-água	- 44 -
3.7. Estimção da ordem de magnitude do efeito da UR sobre o θ da CMC-água	- 46 -
3.8. Determinação da influência da dissolução na medida do ângulo de contato	- 46 -
3.8.1. Modelagem da ascensão capilar em leitos parcialmente solúveis.....	- 46 -
3.8.2. Aquisição de dados de ascensão capilar	- 47 -
3.8.2. Estimção de parâmetros	- 47 -
4. Resultados e discussão	- 49 -
4.1. Caracterizações da CMC, glucose e lactose em pó	- 49 -
4.2 Isoterma de sorção de umidade	- 53 -
4.3. Efeitos da atividade de água e umidade relativa da fase gasosa sobre a medida do ângulo de contato pela técnica de Washburn	- 54 -
4.3.1. Alteração da atividade da água durante a preparação da amostra.....	- 54 -
4.3.2 Efeito da atividade da água sobre o valor do ângulo de contato da CMC-água	- 54 -
4.5 Efeito da UR nas medidas do ângulo de contato da CMC-água	- 58 -

4.3. Modelagem matemática da ascensão capilar de líquidos em leitos de partículas parcialmente solúveis.....	- 59 -
4.4.2. Determinação do raio efetivo da CMC, glucose e lactose.....	- 63 -
4.4.3. Determinação do ângulo de contato de CMC, glucose e lactose particulados	- 66 -
5.1. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	- 75 -
5.1. Conclusões	- 75 -
5.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	- 77 -
6. Referências bibliográficas	- 78 -

Lista de Símbolos

θ - ângulo de contato

h - (altura da frente líquida)

m - massa de líquido ascendente

t - tempo

P - pressão

P_c - pressão capilar

ΔP - diferença de pressão

γ - tensão superficial do líquido

v - velocidade de ascensão capilar

v_r, v_θ e v_z - componentes da velocidade nas direções r, θ e z , respectivamente

η - viscosidade do fluido

ρ - massa específica do fluido

g - aceleração da gravidade

$\langle v \rangle$ - velocidade média de ascensão no capilar ($\langle v \rangle = dh/dt$).

R_h - raio do capilar na altura h

R_0 - raio do capilar constante ou também denominado, para um leito de partículas, como constante de empacotamento

C - constante de empacotamento mássica

$R_{z,t}$ - raio capilar interno variável (varia em função de t e z)

$\Delta R_{0,t}$ - variação do raio interno na base do capilar para um tempo t

d_p - diâmetro da partícula

A - área de seção transversal do tubo teste

D_i - diâmetro interno do capilar do tubo teste

ε - porosidade do leito de partículas

a_1 - constantes de Carman-Kozeny

a_2 - característica da forma da partícula

γ_{sv} - tensão superficial sólida/vapor

γ_{lv} - tensão superficial líquido/água

X - conteúdo de umidade de equilíbrio

X_m - teor de umidade de monocamada

C - razão entre o potencial químico da primeira molécula adsorvida em um dado sítio de adsorção (isto é, uma molécula na monocamada) para o potencial químico de moléculas adsorvidas além desta primeira molécula (isto é, moléculas na multicamada)

K - razão do potencial químico entre as moléculas absorvidas na multicamada e as moléculas da água líquida

h_i e \tilde{h}_i - valores experimentais e estimados pelo modelo, respectivamente, da altura que ascendeu o líquido no tubo

n - número de pontos medidos no experimento.

$D[4,3]$ - Diâmetro médio volume-momento

Lista de abreviaturas e siglas

CMC - celulose microcristalina

UR - umidade relativa da fase gasosa

ACW – técnica de ascensão capilar Washburn

DM-Washburn - Dissolution-Modified Washburn

MEV - microscopia eletrônica de varredura

a_w - atividade de água

C_{1G} , C_{2G} e C_{3G} - soluções glicose/água nas proporções 1/3, 2/3 e solução saturada, respectivamente

C_{1L} , C_{2L} e C_{3L} - soluções lactose/água nas proporções: 1/3 , 2/3 e solução saturada, respectivamente

1. Introdução

A interação de um alimento particulado com um líquido (i.e. molhabilidade) é geralmente avaliada através do ângulo de contato. Estimar de forma precisa este parâmetro é de grande relevância para muitas aplicações na indústria alimentícia, tais como: revestimentos (e.g. microencapsulação), dispersão, secagem, granulação, aglomeração e instantaneização [1–4]. Alghunaim et al. [1] apresentaram uma revisão detalhada sobre as diferentes técnicas que medem de forma direta ou indireta o ângulo de contato de materiais particulados (e.g. gota séssil, placa de Wilhelmy, ascensão em coluna, ascensão em camada fina e penetração da gota), analisando as mesmas com relação a diversos fatores, tais como simplicidade, confiabilidade, reprodutibilidade, forma de preparo da amostra e necessidade do uso de equipamentos especializados de medida. Comparando as vantagens e limitações de cada técnica, estes autores apontaram a técnica da ascensão capilar (ou técnica de Washburn) como a mais adequada, estando de acordo com o fato de que a técnica de Washburn é um dos métodos mais utilizados na determinação do ângulo de contato para pós.

A técnica de Washburn estima o ângulo de contato dinâmico de forma indireta a partir da ascensão capilar do líquido em um leito de partículas empacotadas em um tubo; este ângulo de contato é geralmente diferente do ângulo de contato estático obtido pelo método da gota séssil [1], que utiliza superfícies planas da mesma natureza química. Apesar do valor do ângulo de contato obtido pela técnica de Washburn poder ser influenciado pelo nível de compactação do leito de partículas, a inserção e compactação cuidadosa das partículas no tubo permite a obtenção de resultados precisos e confiáveis. Desta maneira, os valores de ângulo de contato dinâmico obtidos pela técnica de Washburn podem ser utilizados para analisar a molhabilidade de materiais particulados [3,12].

Por outro lado, independentemente da técnica de medição utilizada, muitos pesquisadores consideram um desafio estimar de forma exata o ângulo de contato de líquidos em materiais particulados [7,8]. Isto se deve à existência de vários fatores que podem afetar a medida deste parâmetro. Tais fatores incluem a temperatura, o teor de água do material, a umidade relativa do ambiente (isto é, da fase gasosa em contato com as partículas) e a dissolução/inchamento do

material [8,9]. A umidade (teor de água) do material e a umidade relativa do ambiente (UR) afetam diretamente as propriedades da interface sólido/líquido, e podem, assim, interferir significativamente no processo de molhamento [16,17]. Já o inchamento pode provocar a diminuição da taxa de ascensão capilar (ou até uma interrupção da ascensão) devido à diminuição da porosidade do leito de partículas [3,12]. Por outro lado, a dissolução pode afetar o processo por dois mecanismos diferentes: i) aumento da porosidade do leito, o qual aumentaria a taxa de ascensão capilar [12,13]; ii) aumento da viscosidade do líquido molhante, o qual promoveria uma desaceleração na ascensão capilar [12,13]. No que se refere especificamente à técnica de Washburn, não foram encontrados na literatura estudos anteriores que tenham avaliado os efeitos da umidade do material, da umidade relativa do ambiente (UR) e da dissolução do leito na medida do ângulo de contato.

Desta maneira, o objetivo, da primeira etapa deste estudo, foi avaliar os efeitos da atividade da água (a_w) do material particulado e da umidade relativa da fase gasosa sobre o valor do ângulo de contato estimado pela técnica de Washburn. Este trabalho foi desenvolvido tendo a celulose microcristalina (CMC) como base de estudo. A escolha da CMC permite a análise do efeito de a_w e RH sem sobreposição dos efeitos de dissolução e/ou inchamento, porque este material é praticamente insolúvel em água [14] e não apresenta inchamento significativo em água para o intervalo de tempo correspondente à duração típica de uma medição única de ascensão capilar [15]. Além disso, apesar da sua importância para a indústria alimentar, há uma notável falta de informação sobre as suas características de molhagem (ângulo de contato) na literatura [16–18].

A segunda etapa do estudo teve como objetivo principal desenvolver um modelo teórico que considere o efeito da dissolução das partículas na estimação do ângulo de contato a partir de dados de ascensão capilar. Além disso, para avaliar o potencial de aplicação do modelo proposto, foi testado o seu desempenho no ajuste para os dados experimentais de ascensão capilar em leitos de partículas de D-(+)- glicose, lactose e celulose microcristalina (CMC) e comparado com o do modelo clássico de Washburn. A CMC, como um carboidrato insolúvel em água, foi utilizada para verificar a consistência do modelo DM-Washburn em experimentos de ascensão capilar convencionais, isto é, sem dissolução significativa do leito de partículas. A escolha da glicose e

da lactose como materiais de teste solúveis em água, baseou-se: i) na sua importância para a indústria alimentícia, uma vez que estão presentes na maioria dos alimentos; ii) na notável falta de informação sobre suas características de molhabilidade (ângulo de contato) na literatura.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Importância da determinação da molhabilidade de alimentos

Produtos alimentícios em pó ou granulados, antes de serem consumidos, geralmente são reidratados com água ou outro solvente em quantidade equivalente ao conteúdo original, e o tempo dessa reconstituição vai determinar se o produto pode ser considerado um alimento instantâneo [19].

A denominação alimentos instantâneos é dada aos produtos desidratados, na forma de pó ou granulados, cuja reconstituição para sua forma líquida seja rápida [20,21]. O tempo de reconstituição de um produto instantâneo depende das taxas de: molhamento, imersão, dispersão e dissolução (se for solúvel) [22]; no entanto, a etapa limitante da reconstituição é, geralmente, o molhamento [5,23]. O tempo de molhamento é o tempo necessário para que a superfície de uma quantidade conhecida de sólido seja completamente molhada por um líquido [24], estando relacionado às interações moleculares que ocorrem na interface entre um sólido e um líquido [25].

A molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido é geralmente avaliada por meio do ângulo de contato [22,23,26,27]. O ângulo de contato 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 2.1). Este parâmetro indica o grau de molhamento e a interação do sólido com o líquido, sendo que para ângulos menores que 90° , o líquido é considerado molhante e, para ângulos maiores que 90° , não molhante. No caso do líquido ser a água, estas duas faixas de ângulos de contato estão associadas aos conceitos de hidrofiliicidade e hidrofobicidade, respectivamente [28].

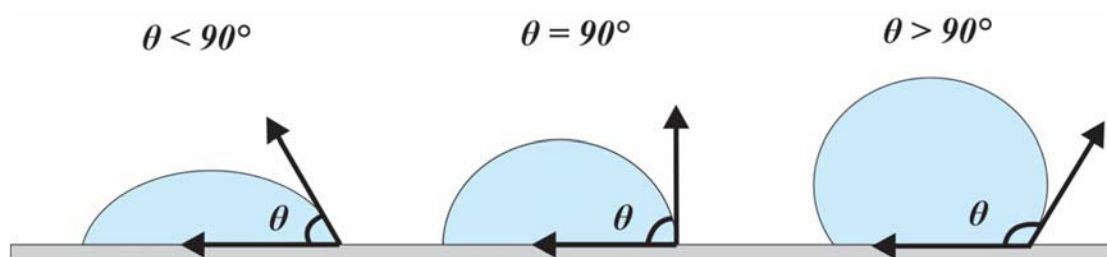


Figura 2.1 – Ângulo de contato formado entre líquido e sólido. Fonte: Adaptado de YUAN; LEE (2013) [28].

Estimar de forma precisa o ângulo de contato de um alimento particulado é de grande relevância para muitas aplicações na indústria alimentícia, tais como nos revestimentos (microencapsulação), dispersões, produtos desidratados, granulação, aglomeração, instantaneização [1–4,29–36]. Tal importância tem levado os pesquisadores a desenvolver formas de determinar o ângulo de contato para alimentos particulados [22,23,26,27], as principais técnicas utilizadas para a medição do ângulo de contato serão discutidas em detalhes na Seção 2.2.

2.2. Técnicas utilizadas para determinação do ângulo de contato em alimentos

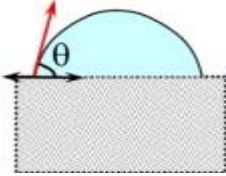
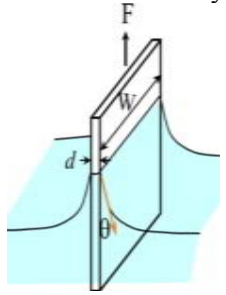
Um dos métodos mais comumente usados para determinar a molhabilidade de pós é a técnica da gota séssil, isso se deve ao fato dessa técnica ser simples e medir de forma direta o ângulo de contato [1]. Neste método uma gota de um líquido devidamente purificado é depositada sobre uma superfície plana de um sólido, sendo que no caso de amostras na forma de pó, a compactação na forma de disco deve ser realizada previamente através da aplicação de elevadas pressões (70 a 700 MPa) [1,29,30,37–42]. A gota depositada é observada com uma lente de baixo aumento e o ângulo de contato é medido através de um goniômetro [29,43]. Entretanto, o método possui limitações em materiais que, como muitos alimentos, podem apresentar inchamento [39], superfície rugosa [30,44,45], estrutura porosa, [30,39] e alteração da sua estrutura original com a compactação para preparação de discos [44,46–48].

Outra técnica amplamente utilizada na determinação do ângulo de contato de materiais particulados é a da placa de Wilhelmy [39,45,47–51]. Esta técnica oferece algumas vantagens quando comparada com a técnica da gota séssil, especialmente quando os ângulos de contato são pequenos [1,49]. No método da placa de Wilhelmy, o sólido particulado a ser estudado é compactado ou aderido a uma placa sólida, e este sistema é embebido no líquido para o qual se deseja determinar a molhabilidade do sólido. O ângulo de contato é obtido indiretamente via medida da força atuante na linha de contato trifásico através de uma microbalança [29]. No entanto, também existem problemas associados com o método: i) a compressão do particulado para obter a placa sólida pode causar danos nas superfícies dos pós, além de alterar a sua

estrutura original, podendo causar subestimação valor do ângulo de contato [47,48]; ii) o fato da superfície ser rugosa e/ou ocorrer a penetração do líquido nos poros do sólido durante a medida, dificulta a determinação do perímetro molhado eficaz, parâmetro utilizado na determinação do ângulo de contato [47,49]; iii) a pré-adsorção de vapor sobre a placa pode resultar no inchamento do pó e um desvio do valor real do ângulo de contato.

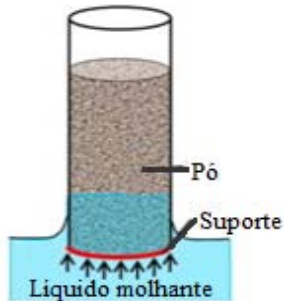
Devido ao grande número de limitações das técnicas no uso das técnicas da gota séssil e da placa de Wilhelmy na medição do ângulo de contato, os pesquisadores voltaram seus estudos à estimação deste parâmetro por métodos indiretos [3,5,51–56]. A Tabela 2.1 lista os principais métodos utilizados para avaliar a molhabilidade de pós ou medição do ângulo de contato de um líquido formado sobre a superfície do pó, apresentando detalhes sobre cada um dos métodos, incluindo preparação da amostra, detalhes experimentais, vantagens e desvantagens de cada método.

Tabela 2.1. Os principais métodos utilizados para avaliar a molhabilidade de pós (isto é, o ângulo de contato de um líquido formado sobre um pó). Fonte: Adaptado de Alghunaim (2016) [1].

Método	Amostra	Vantagens	Desvantagens/limites de aplicabilidade	Referências
<p>Gota séssil</p> 	<p>Pó compactado na forma de discos (0,015-10 g) sob alta pressão (~70-700 MPa) ou uma camada do pó depositada sobre um substrato com ou sem a ajuda de um adesivo.</p>	<p>Simples, Reprodutível.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Pressão de compactação afeta as propriedades da superfície do pó (e. g., deformação plástica), o θ depende fortemente da pressão compactação; • A rugosidade da superfície, inchamento e penetração do líquido nos poros durante a medida do θ afetam a precisão da medida; • A dispersão da gota, resultando numa forma de gotícula instável, dificulta a realização da medida; • Dificuldade de medir θ pequenos ($<20^\circ$). 	<p>[6,29,30,39,40,44-46,49-51,53,57-67]</p>
<p>Placa de Wilhelmy</p> 	<p>Pó (miligramas), revestido sobre um substrato com ou sem o auxílio de um adesivo ou compactado na forma de discos ou retângulos.</p>	<p>Capacidade de estimação de uma ampla gama de molhabilidade, incluindo θ baixos ($< 20^\circ$).</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Compactação/compressão podem danificar os pós e/ou alterar as propriedades de superfície; • A absorção de líquido nos poros pode provocar o inchamento e desvio do valor verdadeiro do θ; • O fato da superfície ser rugosa e/ou ocorrer a penetração do líquido nos poros do sólido durante a medida, dificulta a determinação do perímetro molhado eficaz, parâmetro utilizado na determinação do θ; • Quando o revestimento de pó é feito utilizando um adesivo, pode resultar em uma cobertura incompleta, e o adesivo poderia ser exposto ou se espalhar sobre o pó; • O pó compactado quando tocar o líquido pode se colapsar e impedir a medição θ. 	<p>[39,45,47-51]</p>

(Continua na próxima página)

Ascensão em coluna (Ascensão Capilar de Washburn - ACW)



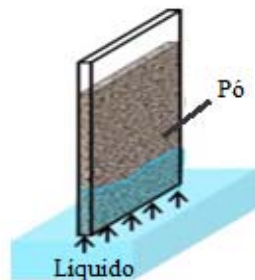
Pó (~ 0,10 - 10 g) empacotado dentro de um tubo/coluna com suporte na parte inferior.

Simples, reprodutível e dispensa o uso de equipamentos especiais de medida.

- Requer leitos empacotados idênticos e a utilização de uma líquida molhante de referência;
- As propriedades do leito podem variar de ponto a ponto da coluna;
- Pós podem colapsar/mover durante a penetração do líquido, ocasionando uma ascensão irregular do líquido;
- Não é adequado para $\theta > 90^\circ$ e líquidos não-newtoniano;
- Não recomendado para pós não-esféricos e que contêm intra-poros;
- Não é adequado para pós que sofrem inchamento e/ou dissolução.

[3,4,6,29,45,46,53,58-64,68-75]

Ascensão em leito fino



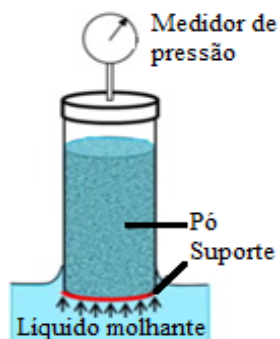
Uma fina camada de pó (miligramas) depositado sobre um substrato

Evita erros de embalagem; pode ser usado para partículas não-esféricas e dispensa o uso de equipamentos especiais de medida

- Inchamento do leito é um problema;
- A superfície do pó preparado pode ser diferente da estrutura original do pó;
- Não é adequado para partículas esféricas hidrofóbicas, que não aderem firmemente ao substrato;
- Difícil de determinar o tempo zero "real";
- Não é adequado para $\theta > 90^\circ$ e líquidos altamente viscosos;
- Difícil de obter leitos de partículas consistentes (e.g. controle do tamanho de poro e porosidade do leito).

[13,29,33,38,40,41,64,65]

Pressão capilar



Pó (~ 0,10 - 10 g) empacotado dentro de um tubo/coluna com suporte na parte inferior.

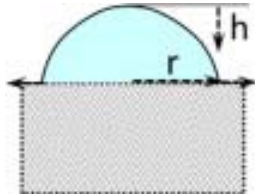
Reprodutível

- Tempo para atingir o equilíbrio pode ser longo;
- Não é recomendado para partículas pequenas devido ao pequeno raio efetivo;
- Para partículas grandes ($> 200 \mu\text{m}$), as medições do θ seria controlada pela a sensibilidade do transdutor de pressão;
- O ar pode ser forçado para baixo nas paredes menos porosa à medida que o líquido ascende, provocando uma desaceleração na ascensão.

[60,78-83]

(Continua na próxima página)

Penetração da gota

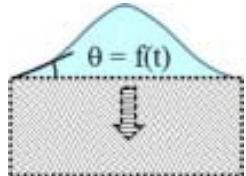


Pó compactado em disco/comprimido ou depositado sobre um substrato utilizando um adesivo.

Procedimento de preparação da amostra semelhante a utilizada na técnica da gota séssil.

- Uma rápida penetração do líquido impede a medida do θ ;
- Pressão de compactação afeta as propriedades da superfície do pó;
- A porosidade e a rugosidade da superfície compactada conduzem a um desvio do valor verdadeiro do θ ;
- Evaporação do líquido durante a medida;

[58,64,84,85]

 θ dinâmico

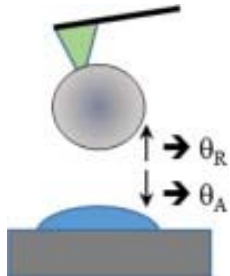
Pós compactados sob a forma de barras ou pastilhas.

Reprodutível

- Difícil medir o θ quando penetração do líquido é muito alta;
- Rugosidade, poros internos e defeitos aumentam o perímetro molhado, parâmetro considerado fixo;
- Não é adequado para líquidos com elevada viscosidade;

[55,86]

Microscopia de força atômica



Partícula individual, que é presa à haste (cantilever) do AFM.

Úteis para determinar θ em partículas esféricas individuais, onde as forças intermoleculares podem ser obtidas

- Difícil de firmar a partícula ao cantilever do AFM;
- Configuração/calibração é complicada;
- A forma da partícula pode mudar durante a medição;
- Não é adequada para partículas rugosas e irregulares;
- Complexidade na interpretação das medidas;

[29,51,56,87,88]

Microscopia eletrônica de varredura ambiental



Partícula individual, permite analisar θ pela deposição de uma pequena gota direto na partícula.

Possível analisar amostras úmidas e permite o controle de temperatura e pressão.

- Difícil medir pequenos θ e líquidos diferentes da água;
- Não é adequado para partículas muito finas e partículas porosas

[29]

Com base nas vantagens e desvantagens mostradas na Tabela 2.1, a técnica mais adequada (por ser simples, reproduzível e dispensar o uso de equipamentos especiais de medida) seria a de ascensão em coluna, ou de ascensão capilar Washburn (ACW). Por tal motivo, a técnica ACW é uma das mais comumente utilizadas na literatura para a determinação do ângulo de contato de particulados, ao lado da técnica da gota séssil e placa Wilhelmy [6,30,39,41,45,47–51,53,54,58,59,61–63,70,76,89–91]. Por essa razão, a revisão daqui para frente vai ser focada na técnica ascensão capilar Washburn, trazendo uma revisão mais ampla da sua dedução matemática e detalhes experimentais necessários para estimação do ângulo de contato a partir desta técnica. Uma revisão dos trabalhos que aplicaram a técnica ACW na estimação do ângulo de contato de alimentos também é apresentada.

2.3. Técnica de ascensão capilar de Washburn

A técnica de ascensão capilar de Washburn consiste no monitoramento do movimento ascendente de um líquido através dos poros de um material particulado contido em um tubo cilíndrico [5,21]. Como observado pela primeira vez por Bell e Cameron em 1906 [92], pode existir uma região em que o movimento ascendente do líquido no leito de partículas segue uma relação linear entre o quadrado da massa (m^2) versus o tempo (t), o qual constitui a base dos métodos de análise de ascensão capilar. No entanto, estudos posteriores [51,93] revelaram que a curva de ascensão capilar é formada por três estágios (Figura 2.2): i) fase dominada pelas forças inerciais, que apresenta uma relação não linear na curva m vs. t ; ii) fase de ascensão que é regida pelas forças capilares (isto é, forças capilares muito maiores que as forças de gravidade), na qual a curva m^2 vs. t segue uma relação linear; iii) fase onde os efeitos gravitacionais tornam-se dominantes e o aumento da massa em função do tempo se aproxima de zero.

Estudos recentes [3,23] revelam ainda a existência de mais uma etapa no regime de ascensão capilar, que não está ilustrada na Figura 2.2, relacionada ao molhamento do suporte do leito (Figura 2.3). Geralmente, essa etapa é curta (segundos iniciais do experimento), e pode interferir/sobrepôr o regime inicial da ascensão capilar, mostrada na Figura 2.2, devendo ser desconsiderada nos cálculos de estimação do ângulo de contato [3,23].

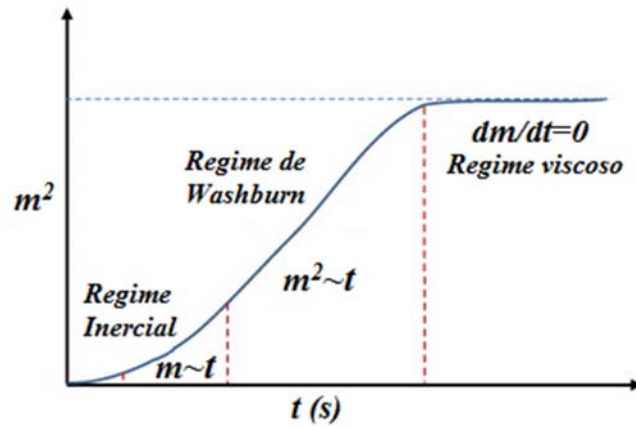


Figura 2.2. Comportamento da ascensão capilar (m^2 vs. t) de um líquido em um leito de partículas empacotadas em um tubo. Fonte: Adaptado de Alghunaim (2016) [1].

Lucas (1918) [94] e Washburn (1921) [95] foram os primeiros pesquisadores que analisaram, de forma independente, a etapa (ii) (m^2 vs. t linear), a qual passou mais tarde a ser conhecida como regime de Washburn. A ascensão capilar do líquido, no regime de Washburn, ocorre devido à presença de uma pressão contrária à da gravidade, denominada pressão capilar (P_c), que pode ser obtida pela Equação 2.1 [96].

$$P_c = \frac{2\gamma \cos \theta}{R_h} \quad \text{Eq. 2.1}$$

onde R_h é o raio do capilar na altura h (altura da frente líquida), γ é a tensão superficial do líquido e θ é o ângulo de contato. O ponto de partida para a dedução da equação de Washburn foi à equação de Poiseuille (8), derivada da expressão diferencial de quantidade de movimento em coordenadas cilíndricas na direção z , que tem a seguinte forma:

$$v = \frac{R^2 (\Delta P)}{\eta_l h} \quad \text{Eq. 2.2}$$

onde v e η_l são a velocidade de ascensão capilar e viscosidade do líquido, respectivamente, e ΔP é a diferença de pressão, que pode ser expressa como a soma de a pressão capilar (Equação 2.1) e da uma pressão hidrostática (ρgh). Assim, tem-se:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{R^2}{8\eta h} \left(\frac{2\gamma \cos \theta}{R_0} - \rho g h \right) \quad \text{Eq. 2.3}$$

Negligenciando o efeito da gravidade, o qual se justifica pelo fato de sua influência na ascensão ser muito menor que a pressão capilar para alturas pequenas de ascensão capilar [5], considerando o raio do capilar constante R_0 ($R = R_0$), e integrando a Equação 2.3, utilizando os limites $h(t=0)=0$ e $h(t=t)=H$, obtém-se a equação clássica de Washburn para capilares horizontais (Figura 2.3) [96]:

$$h^2 = \frac{R_0 \gamma \cos \theta}{2\eta} t \quad \text{Eq. 2.4}$$

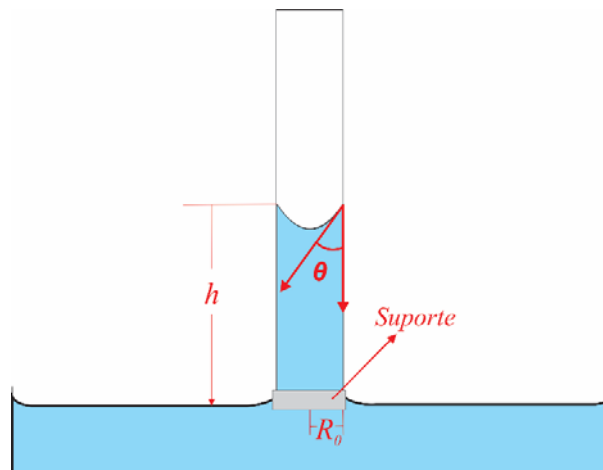


Figura 2.3. Ascensão de um líquido em um capilar cilíndrico.

Devido às hipóteses feitas na sua dedução, a equação de Washburn só pode ser aplicada na determinação do ângulo de contato se satisfeitas as seguintes restrições [23]: (i) fluido Newtoniano; (ii) escoamento incompressível; (iii) escoamento laminar em estado estacionário; (iv) escoamento completamente desenvolvido; (v) velocidade do fluido igual a zero na interface sólido/líquido; (vi) nenhuma pressão externa; e (vii) gravidade desprezível.

No caso de o líquido estar ascendendo em leito de partículas contido em um tubo, R_0 é o raio efetivo ou o raio equivalente de espaços vazios em pós embalados e materiais porosos.

Hogekamp e Schubert [5] relacionaram R_0 com o diâmetro (d_p) e a porosidade do leito de partículas (ε), pela seguinte equação:

$$R_0 = 4 \frac{a_1 a_2 \varepsilon d_p}{(1 - \varepsilon)} \quad \text{Eq. 2.5}$$

onde a_1 é a constante de Carman-Kozeny e a_2 é um fator de forma que indica a esfericidade da partícula.

A equação de Washburn (Equação 2.4) pode ser expressa também em termos mássicos ($m = \rho A \varepsilon h$) [23], na forma:

$$m^2 = \frac{C \rho^2 \gamma \cos \theta}{\eta} t ; \quad C = \frac{R_0 A^2 \varepsilon^2}{2} \quad \text{Eq. 2.6}$$

onde A é a área de seção transversal do tubo. A partir da Equação 2.4 ou da Equação 2.6, é possível estimar experimentalmente o ângulo de contato, através da medida do avanço da frente líquida no leito de partículas para dois líquidos distintos, um perfeitamente molhante ($\theta \approx 0$), utilizado para determinar as constantes de empacotamento R_0 e C , e outro para o qual se deseja determinar o ângulo de contato [23].

Abdullah et. al. (2016) [1], em uma revisão das técnicas utilizadas na determinação do ângulo de contato e a molhabilidade de pós, constataram que alguns pesquisadores discordavam da aplicação do método de ascensão capilar de Washburn na avaliação da molhabilidade da superfície de pós, devido aos resultados experimentais conflitantes reportados. Para Abdullah et. al. [1], as principais fontes de erro experimental estão associadas com a configuração do experimento (e.g., método de empacotamento do pó, líquidos de referência e suporte) e/ou a forma como foram conduzidos os experimentos (e.g., controle de temperatura e umidade relativa, inchamento e dissolução). Por esse motivo, as limitações da aplicação deste método na avaliação da molhabilidade da superfície de pós, serão discutidas em detalhes na Sessão 2.4.

2.4. Fatores que influenciam na precisão e na acurácia da técnica de Washburn

Muitos autores [1,3,7–10,23,51,54,58,59,97–103] tratam como sendo um desafio a determinação precisa do ângulo de contato em materiais particulados, devido ao grande número de fatores que podem interferir, tais como: temperatura, preparação do leito compactado de partículas (isto é, características do tubo teste, tipo de suporte usado na retenção das partículas, método de empacotamento), escolha do líquido de referência, aquisição dos dados massa/altura vs. tempo de líquido acendido, umidade do material e umidade relativa do ambiente (i.e. fase gasosa em contato com as partículas); além de efeitos de dissolução e inchamento que podem ocorrer em alguns materiais.

2.4.1. Preparação do leito compactado

Estudos [1,3,4,6,51,101,104,105] revelam que a preparação do leito compactado pode influenciar a medida do ângulo de contato pelo método ACW, em função de fatores que incluem a escolha tubo testes onde as partículas serão inseridas, o tipo de suporte que é utilizado para retenção das partículas no tubo e o método de empacotamento.

- **Características do tubo de teste**

Os tubos de teste utilizados nos experimentos de molhamento são, geralmente, feitos de vidro, metais (entre eles, alumínio e aço inoxidável) ou plástico. O vidro é a escolha mais comum, porque o tubo é inerte à maioria dos líquidos e materiais utilizados nas experiências de ascensão capilar. Além disso, a rigidez do vidro permite que os tubos estejam sujeitos a forças físicas/mecânicas sem deformar. Mais importante ainda é a transparência do vidro que permite a fácil visualização do leito de partículas embalagem no interior do tubo e da ascensão capilar do líquido. Outro aspecto importante é o fato de sua superfície interna ser lisa e sem defeitos. Além disso, diferentes tamanhos de tubos de vidro estão prontamente disponíveis e podem ser facilmente cortados no comprimento desejado [1,103]. Alghunaim et al. [1] concluíram que a utilização de tubos de vidro com diâmetro entre 4 e 10 mm permitiriam minimizar possíveis problemas experimentais (por exemplo, empacotamento desuniforme, quebra do leito e surgimento de caminhos preferências na ascensão do líquido), pois a transparência do vidro

permite a fácil visualização do leito de partículas no interior do tubo e da ascensão capilar do líquido.

Tubos de metais são utilizados em menor escala, principalmente, pelo fato de não serem transparentes, o que impede a visualização do leito de partículas empacotados e a penetração de líquidos. Os tubos de plástico são pouco utilizados, devido a sua baixa molhabilidade com líquidos polares, como a água, o que poderia afetar a ascensão capilar destes líquidos no leito de partículas [1,103].

O diâmetro interno (D_i) do tubo teste também tem influência na medida do ângulo de contato pelo método ACW. Estudos [51,101,104,105] relataram problemas experimentais quando utilizaram tubos testes grandes (ou seja, D_i superior a 20 mm).

- **Suporte**

O suporte, colocado na extremidade inferior do tubo para bloquear a queda dos pós para fora do tubo (Figura 2.3), é um elemento essencial no experimento de ascensão capilar de Washburn. Um suporte adequado deve suportar o peso do leito de partículas, permitindo que o líquido penetre rapidamente, e absorva a quantidade mínima de líquido. Na literatura são reportados quatro tipos de suportes [1,3,23,106]: papel filtro; algodão; gaze e lã. Estudos mostraram bons resultados nos testes de molhamento quando usado o papel filtro [3,106], algodão [23] e lã de vidro [1] como suporte. O sucesso no procedimento experimental utilizando esses três suportes pode estar associado a seu rápido molhamento (menor que 3s) e à baixa absorção de líquido pelo suporte (a massa de líquido absorvida deve ser subtraída no cálculo do ângulo de contato). Já a utilização da gaze como suporte é a mais problemática, isso porque a fixação do suporte no tubo é feita com o auxílio de uma braçadeira ou um anel e essa conformação pode absorver um conteúdo maior de líquido molhante [1].

- **Método de empacotamento**

A etapa de empacotamento das partículas nos tubos testes é crucial para assegurar uma ascensão capilar consistente e valores confiáveis da constante de empacotamento. Isso se deve ao fato do modelo de estimação do ângulo de contato (discutido na Seção 2.3) considerar que os

leitos empacotados são idênticos entre si e não variam de ponto a ponto de uma mesma coluna [1,103]. Jaine *et al.* (2015) [4] e Ramírez-Flores *et al* (2013) [107] estudaram a influência do empacotamento na medida do ângulo de contato e obtiveram bons resultados com leitos de partículas preparados apenas pela inserção do pó no tubo até uma determinada altura sem compactação. Outra forma de empacotamento estudada, por muitos autores [3,4,6,51,58,68,104], é através da inserção do pó até uma determinada altura, ou incrementos de altura, com compactação feita através de batidas sobre uma superfície dura, de forma manual ou por meio equipamento de compactação. Além da compactação por batidas, Pepin (1999) e Nowak (2013) [53,55] ainda comprimiram o pó, com o auxílio uma vareta/embolo, até alcançada uma compactação específica. Galet (2010) [100], em vez de compactar o pó por batidas ou compressão, utilizou centrifugação no processo de compactação.

Dependendo do método de empacotamento escolhido alguns cuidados devem ser tomados para não gerar um leito de partículas desuniforme. Para o caso de leitos embalados sem compactação, o grau de empacotamento vai depender apenas da forma com que as partículas foram inseridas no tubo, sendo difícil ter um padrão entre os leitos preparados [108]. A compactação por batidas ou agitação pode provocar a segregação das partículas no leito, principalmente para pós com uma faixa grande de tamanhos de partículas, onde as partículas menores podem cair entre os espaços gerados entre partículas maiores, resultando em uma coluna não uniforme [1]. Além disso, quando o pó é inserido no leito de partículas em incrementos e compactado, pode ser gerado um leito de partículas irregular. Neste caso, as porções inferiores podem ser melhor compactadas, resultando em uma região de maior densidade de compactação (isto é, uma porosidade mais baixa) [108]. Por outro lado, a compactação por compressão pode alterar as propriedades da superfície do pó [52,109], fazendo com que as medidas sejam menos precisas [80].

Assim, a estimação precisa do ângulo de contato depende fortemente do modo que o leito de partículas é empacotado no tubo, de modo que é fundamental a escolha de um método de empacotamento que proporcione reprodutibilidade em termos de empacotamento final sem modificar as características das partículas durante sua aplicação.

2.4.2. Líquido de referência

O método de ascensão capilar de Washburn (descrito na Seção 2.3) faz o uso de um líquido de referência, que seja perfeitamente molhante (ângulo de contato entre o líquido e o sólido de interesse próximo de zero), para determinar a constante de empacotamento do leito de partículas. Tensão superficial, viscosidade e pressão de vapor devem ser as principais propriedades físico-químicas consideradas na escolha de um líquido de referência. A Tabela 2.2 lista uma série de líquidos considerados perfeitamente molhantes e suas propriedades físico-químicas básicas [1]. Entre eles se destacam os alcanos com baixo número de carbonos (e.g., hexano, pentano, ciclohexano, heptano e octano), porque apresentam viscosidade e tensão superficial baixas e, como consequência, uma elevada taxa de ascensão capilar (θ próximo de zero) [1,3,6,23,104,110]. Entretanto, alcanos com baixo número de carbonos geralmente são bastante voláteis e a evaporação do líquido pode ser um problema na obtenção dos dados experimentais ascensão capilar pela técnica mássica [1]. Recentemente, Hammes et al. (2015) [3] propuseram um método de correção dos dados de ascensão capilar baseado na subtração da taxa de evaporação do líquido durante a ascensão capilar mássica através de uma medida adicional da massa de líquido evaporada durante o experimento. Essa medida foi realizada por, aproximadamente, 90 segundos antes do leito de partículas tocar o líquido e mais 90 segundos após o leito de partículas ser separado do líquido.

Tabela 2.2. Propriedades dos principais líquidos de referência utilizados nos experimentos de ascensão capilar de Washburn (20°C). Fonte: Adaptado de Alghunaim (2016) [1].

Líquido	Tensão superficial, (mN/m)	Viscosidade, (mPa s)	Densidade, (kg/m ³)	Pressão de vapor, (atm)
Pentano	16,5	0,240	626	0,5583
Hexano	18,4	0,324	660	0,1598
Ciclohexano	24,6	0,980	778	0,1020
Heptano	20,5	0,411	684	0,0468
Octano	21,8	0,542	703	0,0139
Nonano	22,4	0,670	718	0,0034
Decano	23,6	0,920	730	0,0009
Dodecano	27,6	1,508	749	~ 0
Hexadecano	27,2	3,340	773	~ 0
Metanol	22,1	0,544	793	0,1281

Líquido	Tensão superficial, (mN/m)	Viscosidade, (mPa s)	Densidade, (kg/m ³)	Pressão de vapor, (atm)
Etanol	22,4	1,074	789	0,0577
Tolueno	28,9	0,560	864	0,0287

2.4.3. Aquisição dos dados de massa (ou altura) versus tempo

Na literatura são encontradas duas formas de quantificar a ascensão capilar do líquido no leito de partículas, a primeira relaciona a variação temporal da massa e a outra da altura. Considerando especificamente a técnica mássica, existem duas maneiras de medir variação temporal da massa no leito de partículas empacotadas no tubo: i) o tubo é pendurado/ligado a uma balança e os valores de massa absorvida são registrados [6,27,53,58,68,107,110,111]; ii) o líquido molhante é colocado em um recipiente (e.g. placa de Petri) e este colocado sobre o prato da balança, sendo registrados, normalmente, valores negativos de massa perdida (neste caso, é considerada que massa de líquido perdida é absorvida pelo leito de partículas) [3,4,23,105,108]. Neste último caso, deve ser considerado a evaporação do líquido molhante.

A técnica que avalia a molhabilidade através da variação temporal da altura do líquido ascendido no leito de partículas é amplamente utilizada na literatura [23,54,59,108,110]. A aplicação desta técnica elimina os erros sistemáticos associados à evaporação do líquido, porém, às vezes, é difícil de visualizar a frente de avanço do líquido no leito de partículas [23,54,108]. A observação da altura pode ser obstruída, principalmente, quando o contraste do líquido e o pó é fraco ou se o líquido sobe mais rapidamente pela parede do tubo do que no pó, devido à uma maior afinidade pela parede do tubo do que com as partículas [23,59,108].

Inicialmente a quantificação da variação temporal da altura do líquido, ascendido na coluna, era realizada através de uma observação direta do pesquisador com o auxílio de um cronômetro [41,69,90,112,113]. Porém, esta metodologia foi sendo aperfeiçoada, e, atualmente, a variação da altura do líquido no capilar é determinada através do registro de imagens com filmadoras de alta resolução [1,53,59]. Isso permite obter um elevado número de pontos experimentais, já que o vídeo pode ser pausado inúmeras vezes e, nesse momento, pode ser obtidos os dados de altura e tempo [1,53,59]. Além disso, os dados tem uma maior precisão,

eliminando os possíveis erros associados com a determinação visual da altura, quando é determinada com o auxílio de um programa de processamento/análise de imagens (e.g. ImageJ) [1,53].

Nowak et al. (2013) [53] avaliaram a altura e a massa de líquido ascendendo no leito de partículas simultaneamente (Figura 2.4). Assim foi possível determinar o ângulo de contato através de duas técnicas diferentes em um mesmo experimento: sendo geradas simultaneamente as duas curvas de ascensão capilar ($h^2 \times t$ e $m^2 \times t$), do qual é estimado o ângulo de contato. A partir destas curvas é possível fazer uma análise mais detalhada das alterações indesejadas sofridas pelo leito de partículas durante a ascensão capilar, provocadas, por exemplo, pelo inchamento e/ou dissolução [3,53].

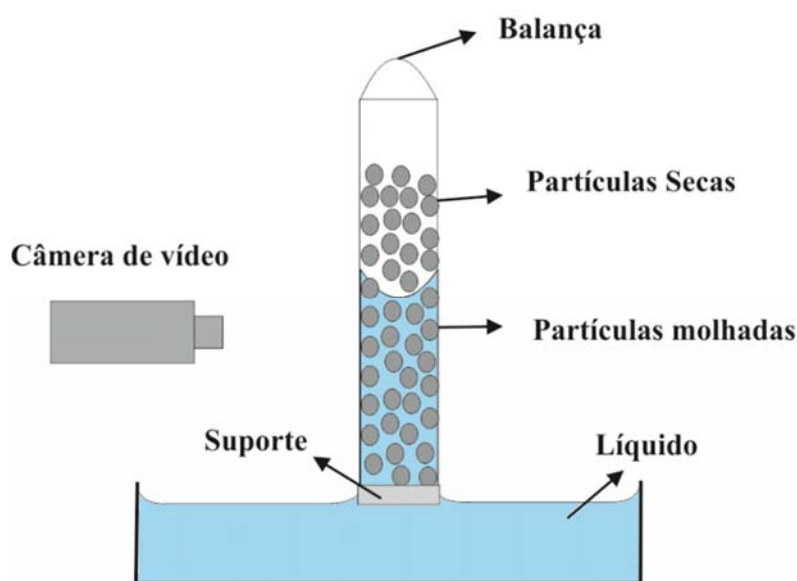


Figura 2.4. Método de ascensão capilar, onde a massa e a altura de líquido no capilar são medidas simultaneamente. Fonte: Adaptado de Nowak et al. (2013) [53].

2.4.4. Umidade da amostra e umidade relativa do ambiente

A umidade do material, que está relacionada com atividade de água e a umidade relativa do ambiente afeta diretamente as propriedades da interface sólido/líquido, podendo interferir significativamente no molhamento [7,8,10,11]. Os poucos trabalhos da literatura focados na quantificação destes efeitos utilizaram medidas diretas do ângulo de contato pelo método da gota

séssil em materiais particulados, tais como a dentina [7], montmorilonita cálcica [11], solos [10] e constituintes da argila (e.g. mineral aluminossilicato) [8]. Os resultados destes trabalhos [7,8,10,11] indicam que o molhamento é mais eficaz para conteúdos mais elevados de umidade do material e umidade relativa do ambiente. Considerando especificamente a técnica de Washburn, não foram encontrados na literatura trabalhos que tenham avaliado os efeitos da atividade de água do material e da umidade relativa do ambiente no valor de ângulo de contato dinâmico.

2.4.6. Inchamento/dissolução

Conforme discutido na Seção 2.3, o modelo de Washburn [95] foi deduzido considerando que durante a ascensão capilar do líquido no leito não mudam as propriedades do leito de partículas (e.g. porosidade do leito e diâmetro, esfericidade e forma das partículas) e as propriedades do líquido molhante (i.e., viscosidade, tensão superficial e viscosidade) [1,3,5,114]. No caso de alimentos em pó, os quais apresentam em sua composição uma gama variada de compostos (e.g. carboidratos, proteínas e gorduras), em muitos casos o material pode sofrer o inchamento e/ou dissolução das partículas quando estas entram em contato com a água durante o processo de molhamento [3,113].

O inchamento pode provocar a diminuição da taxa de ascensão capilar (ou até parada da ascensão) devido à diminuição da porosidade do leito de partículas [3,12], já a dissolução pode ter efeito contrário sobre a porosidade, acelerando a taxa de ascensão capilar [12,13]. Além disso, a dissolução das partículas pode provocar o aumento da viscosidade do líquido molhante, o que promoveria uma desaceleração na ascensão capilar [12,13]. Existem na literatura alguns poucos estudos que buscam alternativas para contornar os problemas associados aos efeitos de inchamento e dissolução na medida do ângulo de contato pela técnica de ascensão capilar de Washburn.

Schubert (1993) [5] propuseram uma modificação no modelo de Washburn, na qual o ângulo de contato é estimado a partir de dados de imersão/afundamento das partículas imediatamente após o molhamento. Hoge Kamp e Schubert (2003) [5] também estudaram a ascensão capilar em leitos com partículas que sofrem o inchamento, utilizando o método estático

do cone para medição da altura de ascensão de água em um leito de partículas de goma arábica com concentrações diferentes de maltodextrina. O referido trabalho analisou somente os efeitos de afundamento e inchamento, mostrando que, a partir de certa altura crítica, a ascensão pode ser interrompida devido ao inchamento das partículas. No entanto, não foram fornecidas informações sobre a solubilidade em água dos pós analisados ou sobre a estimativa de ângulo de contato. Outra metodologia utilizada para contornar a influência do inchamento foi reportada por Hammes et al. (2015) [3]. Os autores determinaram o ângulo de contato através da técnica de Washburn para leite de búfalo em pó com diferentes concentrações de lecitina de soja, observando a existência de três regiões na curva de ascensão: (i) molhamento do papel usado como suporte do leito; (ii) ascensão real de líquido no leito; e (iii) decréscimo da velocidade de ascensão devido ao inchamento das partículas. Para a estimativa do ângulo de contato foi utilizada a segunda região da curva de ascensão capilar e os valores encontrados ficaram entre 81° a 89° para o leite em pó (dependendo da concentração de lecitina).

Quanto ao efeito da dissolução na medida do ângulo de contato, Kiesvaara e Yliruusi (1993) [113] determinaram o ângulo de contato de lactose em pó (material solúvel em água) em água através da técnica de ascensão capilar Washburn. Neste caso, os pesquisadores utilizaram uma solução saturada de lactose como líquido molhante, a fim de contornar o problema associado à dissolução, e obtiveram um ângulo de contato de $61,7^\circ$ revelando que esse carboidrato é hidrofílico em água. Entretanto, a utilização da solução saturada como líquido molhante não é possível para todos os carboidratos, porque a viscosidade de algumas soluções saturadas é tão elevada que a pressão capilar não é suficientemente grande para deslocar o líquido no leito de partículas [5]. Além disso, deve-se mencionar também que o ângulo de contato obtido para a solução saturada pode não ser representativo do valor de ângulo de contato para outras concentrações, visto que a concentração de soluto pode provocar variação da tensão superficial da solução e, conseqüentemente do ângulo de contato. Portanto, sabe-se que a dissolução influencia no molhamento, entretanto não são encontrados na literatura estudos que avaliem a influência dessa variável na estimativa do ângulo de contato.

Assim, apesar de que o modelo de Washburn vem sendo bastante usado na literatura para na estimativa do ângulo de contato de alimentos em pó [3,5,21,113], muitos autores relatam que

para uma estimativa mais precisa do valor real do ângulo de contato por esta técnica há a necessidade de uma modificação no modelo tradicional, de modo a incluir os efeitos de inchamento e dissolução [3,5,21,114,115].

3. Materiais e métodos

3.1 Materiais

Os materiais particulados utilizados nas medidas de ângulo de contato pela técnica de Washburn foram celulose microcristalina (CMC) (Labsynth - SP / BR), D-(+)-glucose (Sigma Aldrich, SP/Brasil) e lactose (Sigma Aldric, SP/Brasil). Hexano (Neon Comercial LTDA, SP-Brasil) foi utilizado como líquido perfeitamente molhante. Água ultrapura, usada no preparo das soluções de glicose e lactose, foi obtida utilizando um equipamento Millipore da Direct-Q 3 UV. Foi também utilizado álcool isopropílico (Nova Química do Sul – RS) para as análises de difração a laser.

Na Tabela 3.1 é apresentada informação sobre os fabricantes e atividade de água de equilíbrio dos compostos (puro ou em solução aquosa saturada) utilizados para determinar a isoterma de sorção de umidade da CMC e para controlar a umidade relativa da fase gasosa durante os testes de molhabilidade com este material.

Tabela 3.1. Componentes usados para preparar as soluções saturadas (exceto P₂O₅) e suas correspondentes atividades de água.

Componentes	Atividade de água a 25°C *	Fabricante **
P ₂ O ₅	0,01	Vetec Química Fina - RJ
LiCl***	0,112	Labsynth - SP
MgCl ₂ ***	0,327	CAQ Casa Química Ind. Com - SP
K ₂ CO ₃	0,438	Labsynth - SP
NaBr***	0,575	CAQ Casa Química Ind. Com - SP
NaNO ₂	0,645	CAQ Casa Química Ind. Com - SP
SrCl ₂	0,708	Vetec Química Fina - RJ
NaCl***	0,753	CAQ Casa Química Ind. Com - SP
KCl***	0,843	Labsynth - SP
BaCl ₂ ***	0,903	Neon Comercial - SP
K ₂ SO ₄ ***	0,972	Neon Comercial - SP

* Valores fornecidos pelos fabricantes. Estes valores foram verificados por medição da atividade da água das amostras de CMC após o armazenamento durante pelo menos 25 dias, em frascos de vidro hermeticamente fechados, contendo uma solução saturada do sal de padrão.

** Fazendo referência apenas aos materiais utilizados para controlar a umidade relativa da fase gasosa durante os testes de molhabilidade.

*** Estes compostos também foram utilizados para a elaboração da isoterma de sorção da umidade. Nesse caso, os materiais utilizados foram os fornecidos pela empresa Novasina (Zurique - Suíça) como padrões para o equipamento de medição de atividade da água.

3.2. Caracterização dos materiais particulados

As distribuições granulométricas das partículas de CMC, glicose e lactose foram medidas através de um analisador por difração a laser (CILAS 1180, Compagnie Industrielle de Lasers, França), com álcool isopropílico como meio de dispersão sob agitação constante e sonicação utilizando equipamento de ultrassom durante 30 s. O tamanho médio das partículas em estudo foi calculado em termos de diâmetro médio volume-momento $D [4,3]$ [116]. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

A determinação das áreas superficiais da CMC, glicose e lactose foi feita por meio da análise de adsorção de N_2 (Nova Station A, Quantachrome Instruments), utilizando a isoterma BET com múltiplos pontos [117]. As amostras em estudo foram degaseificadas sob vácuo a 40 °C, para remover quaisquer gases e vapores pré-adsorvidos na superfície dos pós. A análise de BET foi realizada em triplicata.

A morfologia das partículas de CMC, glicose e lactose foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram preparadas pela deposição dos sólidos em porta amostras de alumínio (*stubs*) recoberto com fitas de carbono dupla-face, e, subsequentemente, cobertas com uma camada de ouro e analisadas em um microscópio JEOL, modelo JSM 6060, operando em 5 kV.

3.3. Isoterma de sorção de umidade da CMC

A isoterma de adsorção foi determinada pela medição do conteúdo de umidade das amostras CMC após atingirem as condições de equilíbrio no contato com soluções saturadas de sete sais padrão com diferentes níveis de atividade de água (a_w) (Tabela 3.1). Antes de determinar a isoterma de sorção, as amostras de CMC ($0,627 \pm 0,002$ g (b.s.)) foram secas pelo contato com

P₂O₅ (UR < 1%) durante 10 dias em um frasco de vidro hermeticamente fechado. Em seguida, a amostra foi colocada, juntamente com a solução saturada de interesse, na câmara do equipamento medidor de atividade da água (a_w) (LabMaster.aw - Empresa Novasina, Zurique, Suíça) a 25 °C. Finalmente, depois de atingir o equilíbrio, a amostra CMC foi removida da câmara e pesada, utilizando uma balança analítica, para determinar sua massa de equilíbrio. Este procedimento foi repetido para soluções dos sete sais padrão indicados por um asterisco triplo na Tabela 3.1, seguindo uma sequência a partir do sal de menor atividade da água (NaCl) até o sal de maior atividade de água (K₂SO₄). A secagem com P₂O₅, apesar de promover um baixo conteúdo inicial de umidade, não resulta em uma amostra totalmente seca. Deste modo, o conteúdo de umidade total da amostra no final do procedimento de determinação da isoterma de sorção foi determinado por secagem da amostra de CMC em estufa a 70°C, sob vácuo (13,3 kPa), de acordo com o método AOAC, 920,151 (1980) [118]. O equipamento para medida de atividade de água (a_w) foi calibrado com sais padrão fornecido pela empresa Novasina (indicados por um asterisco triplo na Tabela 2.1), com certificado de teste de fábrica e calibração (Data da certificação: 23 de junho de 2015). Todas as medições foram realizadas em triplicata.

Os dados experimentais de sorção foram ajustados com o modelo de GAB [119] (Equação 3.1):

$$X = \frac{X_m C a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad \text{Eq. 3.1}$$

onde a_w é a atividade de água, X é conteúdo de umidade de equilíbrio (kg água kg⁻¹ massa seca) e X_m , C e K são os parâmetros do modelo de GAB. Sendo X_m o teor de umidade de monocamada (kg água kg⁻¹ massa seca), C é a razão entre o potencial químico da primeira molécula adsorvida em um dado sítio de adsorção (isto é, uma molécula na monocamada) para o potencial químico de moléculas adsorvidas além desta primeira molécula (isto é, moléculas na multicamada), e K é definida como a razão do potencial químico entre as moléculas adsorvidas na multicamada e as moléculas da água líquida [120–122].

3.4. Preparo e caracterização físico-química das soluções de glicose

Três soluções glicose/água e três soluções lactose/água foram preparadas com diferentes concentrações: C_{1G} e C_{1L} , com 1/3 das respectivas concentrações de saturação; C_{2G} e C_{2L} , com 2/3 das respectivas concentrações de saturação; e C_{3G} e C_{3L} , soluções saturadas. Baseado nos dados da solubilidade da glicose e lactose em água a 25°C (cerca de 91 g de sólidos/100 g de água [123] para glicose e 22,35g sólidos/100g de água [124] para lactose), o preparo das soluções saturadas de glicose e sacarose foi feito seguindo um procedimento semelhante ao proposto por Bhesh e Isabelle [125], de acordo aos seguintes passos: (i) preparo de uma mistura polissacarídeo e água ultra pura, em proporções de 1:1 em massa no caso da glicose e 0.3:1 em massa no caso da lactose; (ii) aquecimento da mistura até 65 °C, mantendo-a sob agitação magnética durante 30 min; (iii) resfriamento da solução e armazenamento em uma câmara climática durante 72 h a 25 ± 1 °C. Por fim, a concentração de saturação foi medida usando um refratômetro calibrado (Carl Zeiss GmbH, Vienna, Áustria).

As massas específicas das soluções de glicose e lactose foram medidas por picnometria, de acordo com o método AOAC 920.50 (1990) [126]. Foi utilizado um picnômetro de 25 mL e um banho termostático a 25 °C para ambientação da amostra. As medidas de massa específica foram realizadas em triplicata para cada solução.

As viscosidades das soluções foram medidas em um aparelho da marca Schott, modelo AVS 350, utilizando viscosímetros capilares do tipo Cannon Fenske (Schott, modelo AVS 350). Viscosímetros capilares com constantes de 200 mm²/s² and 100 mm²/s² foram usados, respectivamente, para a solução mais viscosa (C_{3G}) e líquidos remanescentes (C_{1G} , C_{2G} , C_{1L} , C_{2L} , C_{3L} , e água pura). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

As tensões superficiais das soluções foram medidas utilizando método do anel de du Noüy e o tensiômetro Krüss (K12.3, Hamburgo, FRG), equipado com uma micro balança com uma resolução de 10 µg. Os detalhes do aparelho e os procedimentos experimentais são reportados na literatura [127,128].

A Tabela 3.2 mostra os resultados obtidos para massa específica, tensão superficial e viscosidade dinâmica obtido para diferentes líquidos testados, que serão utilizados nos cálculos de ângulo de contato.

Tabela 3.2. Valores (media \pm desvio padrão) da massa específica, tensão superficial e viscosidade dinâmica (a 25°C) obtido para diferentes líquidos (água, água/glicose, água/lactose e hexano) utilizados nos experimentos de a capilar.

líquido	massa específica (kg/m^3)	tensão superficial (mN/m)	viscosidade dinâmica ($mPa.s$)
water	997.1 \pm 0.1	72.0 \pm 0.5	1.0 \pm 0.1
C_{1G}	1101.8 \pm 0.4	73.6 \pm 0.5	2.2 \pm 0.1
C_{2G}	1169.9 \pm 0.4	76.2 \pm 0.5	4.4 \pm 0.1
C_{3G}	1208.0 \pm 0.3	79.1 \pm 0.5	8.5 \pm 0.1
C_{1L}	1013.0 \pm 0.4	65,1 \pm 0.5	1.1 \pm 0.1
C_{2L}	1029.0 \pm 0.2	62,3 \pm 0.5	1.2 \pm 0.1
C_{3L}	1043.9 \pm 0.2	61,4 \pm 0.5	1.3 \pm 0.1
hexano*	654.9	17.91	0.3

* Valores obtidos da literatura [129].

3.5. Determinação do ângulo de contato pela técnica de Washburn

As medidas de ângulo de contato da celulose microcristalina (CMC), glicose e lactose pela técnica de Washburn foram realizadas seguindo o procedimento descrito por Hammes et al. [3] com algumas modificações:

a) O tubo (4 mm de diâmetro interno e 10 cm de altura) preenchido com as partículas de pó foi batido 220 vezes em vez de 40, para garantir um leito de partículas mais uniforme, até obter leito de partículas com uma altura de cerca de 5,5 cm; todos os experimentos foram conduzidos no interior de uma câmara de luvas, a fim de realizar as medições a temperatura ($25,0 \pm 0,5^\circ C$) e UR da fase gasosa controladas. Os dados de ascensão capilar foram coletados, através de filmagens (Câmera Digital Sony DSC-H400) da ascensão do líquido no leito de partículas e analisados em termos de altura de líquido no tubo, ao invés de massa líquida absorvida. O aparato experimental utilizado nas medidas de ascensão capilar com temperatura e umidade relativa (UR)

controlada é representado esquematicamente na Figura 3.1. A umidade relativa no interior da caixa de luva foi monitorada com um medidor de umidade relativa (Equitherm, TH439) e controlada pela injeção de N_2 e/ou micro gotículas de água. O valor da umidade relativa do ambiente a ser utilizada em um dado experimento foi especificado de acordo com a atividade da água da amostra sob análise.

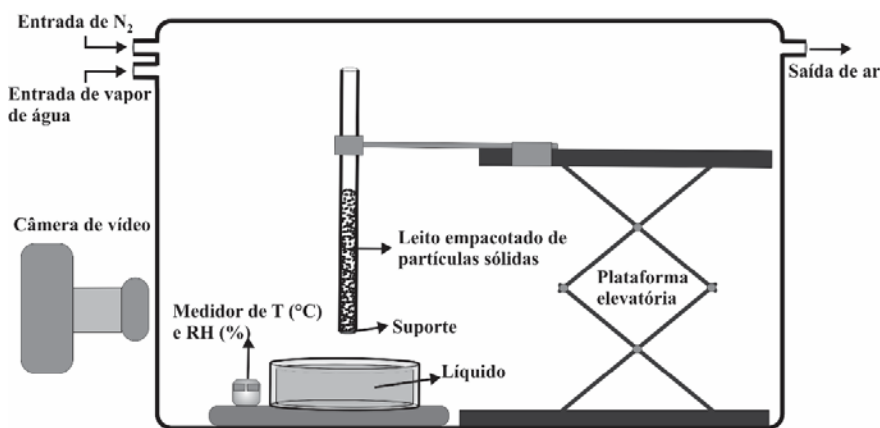


Figure 3.1. Esquema do aparato experimental usado nas medidas de ascensão capilar com controle de temperatura e umidade relativa.

b) As medidas de ascensão capilar da água em leitos de glicose e lactose seguiram o mesmo procedimento descrito no item (a), com a diferença que foi utilizada uma sala climatizada ($25 \pm 0,5$ °C e umidade relativa de 50 ± 4 %) em lugar da caixa de luvas.

3.6. Avaliação do efeito da a_w na determinação do θ da CMC-água

A fim de avaliar a influência da a_w sobre ângulo de contato (θ) da CMC com a água obtido pela técnica de Washburn, amostras de CMC com oito diferentes níveis de a_w foram preparadas de acordo com o procedimento a seguir:

i) Aproximadamente 40 g de CMC foram armazenados por 10 dias em um pote de vidro hermeticamente fechado contendo P_2O_5 .

ii) O material seco obtido em (i) foi, em seguida, dividido em oito amostras. Uma destas amostras foi mantida por mais 10 dias no mesmo recipiente com P_2O_5 . Cada uma das sete amostras restantes foi armazenada por um período de pelo menos 25 dias em outros potes de vidro hermeticamente fechados, juntamente com uma solução de sal padrão (Tabela 3.1) em cada um deles.

Posteriormente, a constante de empacotamento (R_0) e o ângulo de contato da CMC-água foram medidos pela técnica de Washburn para cada uma das oito amostras de CMC resultantes, com diferentes níveis de atividade da água, seguindo o procedimento experimental descrito na Secção 3.5. Como a etapa de inserção e compactação do pó nos tubos-teste tinha que ser realizada fora da caixa de luvas, considerou-se a possibilidade de que ocorresse algum grau de sorção/dessorção de água durante esta etapa, causando mudança na a_w da amostra com relação aos valores reportados na Tabela 3.1. Portanto, foram preparados 8 tubos de ensaio para cada uma das oito amostras de CMC, 6 para utilização nas medições da ascensão capilar (3 tubos para a determinação da R_0 , usando hexano como líquido molhante, e 3 para a determinação do θ , utilizando água como líquido molhante) e 2 para a determinação do valor final de a_w após a etapa de inserção e compactação das partículas de CMC nos tubos testes, que foi realizada sob uma umidade relativa do ambiente de $50 \pm 3 \%$ e teve uma duração de aproximadamente 25 minutos. Assim, estes valores finais de a_w foram tomados como referência tanto para especificar a UR a ser utilizada em cada teste e para avaliar a dependência do θ obtida pela técnica de Washburn sobre a atividade de água da amostra.

Este procedimento completo foi realizado em triplicata, de tal forma que cada ponto da curva final do ângulo de contato vs. a_w foi a média de pelo menos nove medidas, ou seja, pelo menos 3 tubos testes para cada uma das triplicatas de uma amostra de atividade de água especificada. Para cada uma destas repetições, os 6 tubos utilizados para as medições da ascensão capilar (3 medidas usando hexano como líquido molhante e 3 usando água) foram colocados simultaneamente na câmara de luvas climatizada, de tal modo que a troca das amostras entre repetições foi realizada utilizando as luvas, sem necessidade de abrir a caixa em cada medição individual. A duração da cada medição de ascensão capilar variou entre 40 s e 140 s, de acordo com a atividade da água da amostra sob análise. A duração total de cada replicata

(correspondendo a 6 medições de ascensão capilar e 5 trocas do líquido molhante e do tubo teste) foi cerca de 20 minutos.

3.7. Estimação da ordem de magnitude do efeito da UR sobre o θ da CMC-água

Esta análise consistiu em medições do ângulo de contato seguindo um procedimento semelhante ao descrito na Seção 3.6, com a diferença que a umidade relativa da fase gasosa foi controlada a um valor diferente do valor original de a_w da amostra sob análise. Duas das oito amostras, descritas na seção anterior foram analisadas da seguinte forma: a amostra com o maior valor de a_w foi analisada sob umidade relativa de 5%; enquanto que, a amostra com o menor nível de a_w foi analisada com a umidade relativa de aproximadamente 90%. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

3.8. Determinação da influência da dissolução na medida do ângulo de contato

3.8.1. Modelagem da ascensão capilar em leitos parcialmente solúveis

Neste trabalho foi desenvolvido um novo modelo teórico, denominado DM-Washburn (ver Eq. (8) do Tópico 4.4.1), que considera o efeito da dissolução do leito de partículas na estimação do ângulo de contato a partir de dados de ascensão capilar. O ponto de partida para a dedução do modelo proposto, como se fez para a dedução do modelo clássico de Washburn [95], foi a equação diferencial de conservação do momento na direção z (coord. cilíndricas) [130]. A dedução matemática completa, bem como as simplificações e considerações feitas estão detalhados na Seção 4.4.1. Entretanto, é importante mencionar que o modelo DM-Washburn possibilita estimar, além da constante de empacotamento do leito de partículas (R_0) e o ângulo de contato (θ) (parâmetros já presentes no modelo clássico de Washburn (Eq. 3.2)), um parâmetro adicional (k_{dissol}) relacionado à cinética de dissolução das partículas do leito no líquido molhante e ao processo de transferência de massa associado.

3.8.2. Aquisição de dados de ascensão capilar

A fim de avaliar a influência da dissolução na medida do ângulo de contato pela técnica de Washburn, foram realizadas medidas de ascensão capilar em leitos de glicose e lactose, conforme a metodologia descrita na Seção 3.5. Os líquidos molhantes utilizados nos experimentos com glicose foram água, hexano e as três soluções de glicose (C_{1G} , C_{2G} e C_{3G}) e nos experimentos com lactose, água, hexano e as três soluções de lactose/água (C_{1L} , C_{2L} e C_{3L}).

Cada replicada do procedimento experimental (i.e., preparação do leito de partículas e medidas de ascensão capilar) foi realizado nove vezes para cada líquido usado (água, C_{1G} , C_{2G} , C_{3G} , C_{1L} , C_{2L} , C_{3L} e hexano). Além disso, as nove réplicas (de cada líquido) foram realizadas em três dias diferentes (compondo, portanto, três repetições por dia).

3.8.2. Estimação de parâmetros

Os parâmetros do modelo Washburn (Eq. (2.3)) (R_0 e θ) e do modelo DM-Washburn (Eq. (4.8)) (R_0 , θ e k_{dissol}) foram estimados pelo método dos mínimos quadrados, usando a função LSQNONLIN do software MATLAB (versão 7.8, MathWorks, EUA). A estimação foi realizada em duas etapas. Primeiro, o valor de R_0 , que é o mesmo para os dois modelos, foi estimado a partir de dados correspondentes a ascensão capilar do hexano ($\theta = 0$ e $k_{dissol} = 0$). Subsequentemente, utilizando o valor de R_0 determinado na primeira etapa, os valores de θ (para o modelo Washburn) ou θ e k_{dissol} (para o modelo DM-Washburn) foram estimados a partir dos dados de ascensão capilar correspondentes ao líquido de interesse (água pura, C_{1G} , C_{2G} , C_{3G} , C_{1L} , C_{2L} , ou C_{3L}). A estimação de θ e k_{dissol} para celulose microcristalina (CMC) - água, utilizada como teste de consistência para o modelo DM-Washburn, foi realizada com valores de ascensão capilar obtidos por Hammes et al. [3] (para a condição de $a_w = 0.504$).

Como as Eqs. (2.3) e (4.8) são equações diferenciais, o procedimento de estimação requer integração numérica delas em cada etapa recursiva da otimização na função LSQNONLIN. Isso foi feito usando a ferramenta ODE15S do software MATLAB, usando as seguintes condições iniciais: $dh/dt = 0$ e $h = 0$ em $t = 0$. Devido ao mal condicionamento associado a esta condição inicial, ela foi implementada por meio de uma aproximação, na seguinte forma: $dh/dt = TOL$, onde TOL (tolerância) é um número pequeno. Com base em testes extensivos que indicaram que a solução obtida é bastante insensível ao valor de tolerância utilizado para $TOL \leq 1 \times 10^{-6}$, todos os cálculos apresentados foram realizados utilizando $TOL = 1 \times 10^{-8}$.

A qualidade do ajuste dos modelos aos dados experimentais foi avaliada pelo desvio relativo médio (MRD), definido como:

$$MRD (\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|h_i - \tilde{h}_i|}{h_i} \quad \text{Eq. 3.2}$$

onde h_i e \tilde{h}_i são os valores experimentais e estimados pelo modelo (Eq. (2.3) ou (4.8)), respectivamente, da altura que ascendeu o líquido no tubo, e n é o número de pontos medidos no experimento.

A comparação estatística entre as medidas foi realizada pelo teste de Tukey ($p < 0.05$), usando o software Statistica 12.0 (StatSoft, Inc.).

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterizações da CMC, glicose e lactose em pó

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 mostram as micrografias (MEV) e distribuição de tamanho de partícula (difração a laser) obtido para CMC, glicose e lactose, respectivamente. As partículas de CMC apresentaram uma morfologia heterogênea que é típica deste material, com predominância de partículas tipo haste [44,45] (Fig. 4.1a) e com uma distribuição de tamanho de partícula entre 1 μm e 100 μm (Fig. 4.1b). O diâmetro médio volume-momento $D[4,3]$ [116] das partículas de CMC foi de $37,62 \pm 0,32 \mu\text{m}$, o qual está dentro do intervalo relatado na literatura [131,132]. As partículas de glicose apresentaram, em geral, a forma de paralelepípedos irregulares com cantos arredondados e algumas rebarbas na superfície (Fig. 4.2a), com tamanhos entre 20 μm e 900 μm (Fig. 2b) e $D[4,3]$ de 317 μm . As partículas de lactose foram irregulares, sem uma forma definida (Fig. 4.3a), com tamanhos entre 20 μm e 175 μm (Fig. 4.3b) e $D[4,3]$ de 48 μm . As áreas superficiais dos pós de CMC, glicose e lactose foram de $3,85 \pm 0,06 \text{ m}^2/\text{g}$, $1,80 \pm 0,16 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,31 \pm 0,04 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente.

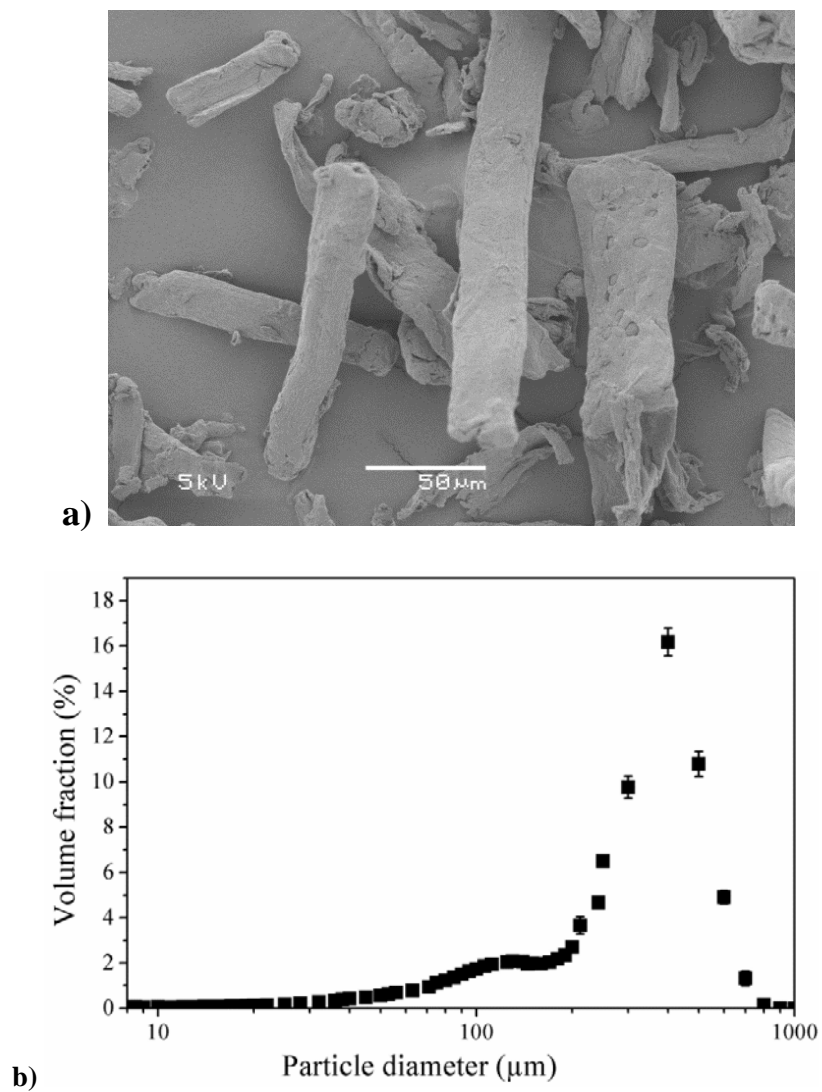


Figure 4.1. Caracterização morfológica da CMC em pó: a) micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura; b) distribuição de tamanho de partícula obtida por difração a laser.

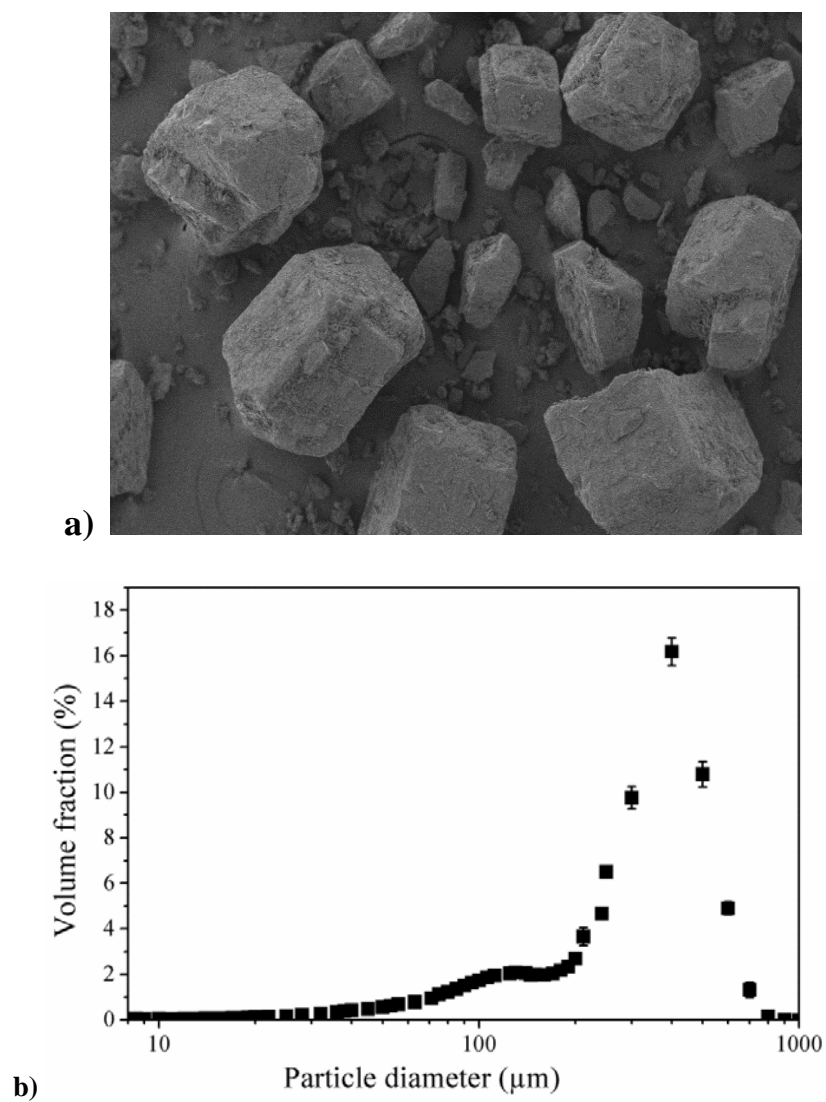


Figure 4.2. Caracterização morfológica da glicose em pó: a) micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura; b) distribuição de tamanho de partícula obtida por difração a laser.

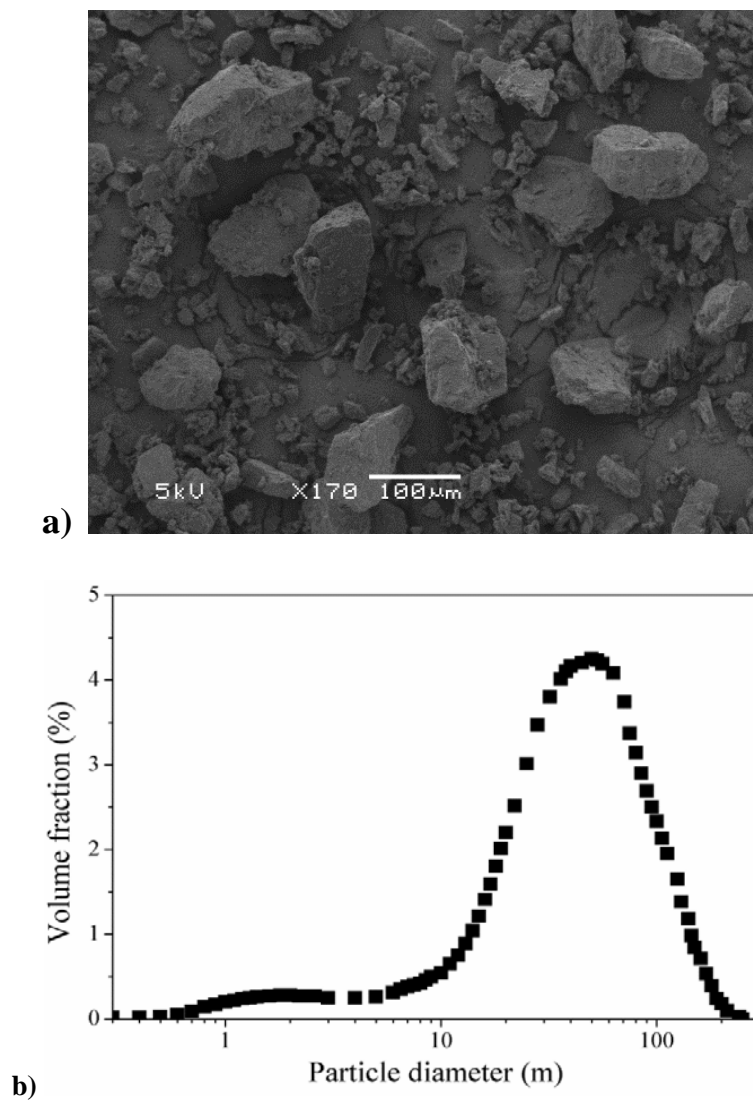


Figure 4.3. Caracterização morfológica da lactose em pó: a) micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura; b) distribuição de tamanho de partícula obtida por difração a laser.

4.2 Isoterma de sorção de umidade

Os dados experimentais da isoterma de sorção da para o CMC, usados no presente trabalho, e a correspondente curva de ajuste com base no modelo GAB (Equação 4.6) são mostrados na Figura 4.4. Pode ser observado que o material em estudo mostrou uma isoterma típica do Tipo II (sigmóide) [17,131,133–135], para a qual o modelo de GAB forneceu bom ajuste ($R^2 = 0.996$ e $MRD < 4\%$). Os valores estimados para os parâmetros do modelo GAB foram $X_m = 2.9$ kg água/100 kg massa seca, $C = 20.0$ e $K = 0.87$. De acordo com a interpretação física dos parâmetros C e K , essa combinação de valores (isto é, K próxima a um e valor elevado de C) indica que a monocamada formada na superfície das partículas CMC é muito mais fortemente ligada do que as camadas subsequentes e que as propriedades das moléculas de água nas multicamadas são semelhantes às das moléculas de água líquida [120].

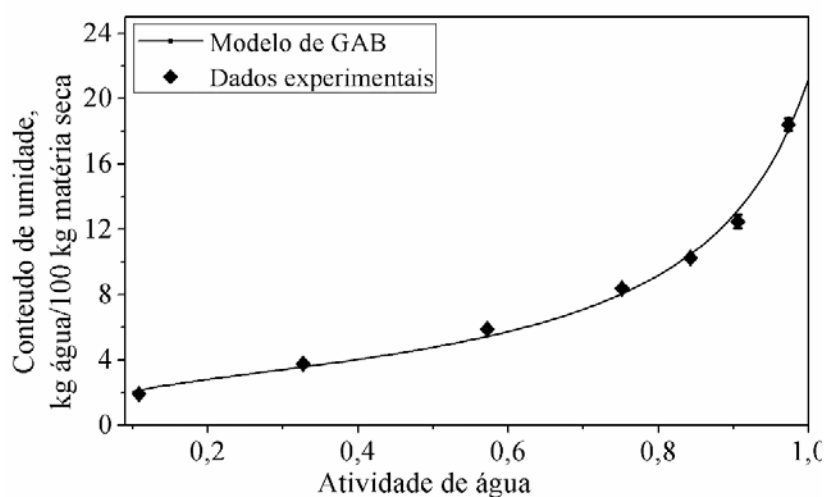


Figure 4.4. Isoterma de sorção de umidade da CMC usado no presente trabalho, á 25°C.

4.3. Efeitos da atividade de água e umidade relativa da fase gasosa sobre a medida do ângulo de contato pela técnica de Washburn

4.3.1. Alteração da atividade da água durante a preparação da amostra

A Tabela 4.1 mostra os dados de atividade de água (a_w) das oito amostras de CMC de diferentes teores de umidade obtidos de acordo com as etapas (i) e (ii) descritas na Seção 3.6. Os valores mostrados na primeira coluna da Tabela 4.1 correspondem à atividade da água das amostras após o período de armazenamento no recipiente de vidro selado juntamente com as soluções correspondentes de sal padrão. Os valores da segunda coluna são aqueles medidos após a etapa de enchimento e compactação da amostra de CMC nos tubos teste para medidas de ascensão capilar. A análise da Tabela 4.1 mostra que o teor de umidade variou significativamente durante o procedimento de preparação da amostra.

Tabela 4.1. Atividade da água das oito amostras de CMC antes e após a etapa de enchimento e compactação do leito de partículas (50% UR, 25°C e duração de aproximadamente 25 minutos).

a_w (initial)	a_w (final)	Δa_w
0,001	0,040 ± 0,005	0,039 ± 0,005
0,112	0,187 ± 0,004	0,075 ± 0,004
0,332	0,364 ± 0,003	0,032 ± 0,003
0,435	0,439 ± 0,005	0,004 ± 0,005
0,576	0,541 ± 0,004	-0,035 ± 0,004
0,645	0,603 ± 0,003	-0,042 ± 0,003
0,710	0,663 ± 0,004	-0,047 ± 0,004
0,853	0,792 ± 0,004	-0,061 ± 0,004

4.3.2 Efeito da atividade da água sobre o valor do ângulo de contato da CMC-água

A Tabela 4.2 apresenta os valores de constante de empacotamento (R_0) obtidos a partir dos dados de ascensão capilar do hexano para cada uma das oito amostras de CMC testadas. De acordo com o teste de Tukey, o nível de compactação alcançado para as diferentes amostras de CMC variou significativamente para os diferentes níveis de a_w estudados, com R_0 aumentando

inicialmente com aumento de a_w e, em seguida, atingindo um valor quase constante para a_w maior do que 0,364. O aumento inicial no nível de compactação com o aumento de a_w sugere que, com baixos índices de umidade, a água adsorvida na superfície atua como lubrificante entre as partículas de CMC, aumentando a fluidez e a compactação das partículas durante a etapa de preparação da amostra em que o tubo de medição é batido repetidamente. Tal ação lubrificante a baixo teor de umidade foi relatada para outros materiais no estudo da fluidez de pós [136]. Por outro lado, o fato de que um valor limite de R_0 foi alcançado pode estar relacionado à conclusão da monocamada. Esta afirmação baseia-se no fato de que, de acordo com o modelo GAB (Equação 3.1) e os valores estimados para seus parâmetros (Seção 4.2), o teor de umidade correspondente a uma a_w de 0,364 é de 3,80 kg de água/100 kg de massa seca, que é da mesma ordem de magnitude que o valor estimado do teor de umidade da monocamada ($X_m = 2,9$ kg de água/100 kg de massa seca).

Table 4.2. Constantes de empacotamento dos leitos de partículas formados com cada uma das oito amostras de CMC de diferentes a_w .

a_w	$R_0 \times 10^9$ (m)
0,040 ± 0,005	3,8 ± 0,1 ^a
0,187 ± 0,004	4,8 ± 0,1 ^b
0,364 ± 0,003	4,9 ± 0,1 ^b
0,439 ± 0,005	5,6 ± 0,2 ^c
0,541 ± 0,004	6,0 ± 0,2 ^c
0,603 ± 0,003	6,0 ± 0,1 ^c
0,663 ± 0,004	6,0 ± 0,2 ^c
0,792 ± 0,004	6,0 ± 0,2 ^c

* Diferentes letras em colunas indicam diferenças significativas entre os meios de tratamento de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$). O valor médio de R_0 , obtido para cada a_w , foi usado para calcular o ângulo de contato para aquele dado de a_w .

A Figura 4.5 mostra os dados da ascensão capilar de água (h^2 vs t) e as correspondentes curvas de ajuste com base na Equação 2.4, enquanto que a Figura 4.6 apresenta a dependência com a_w (Figura 4.6a) e o teor de umidade (Figura 4.6b) dos valores de ângulo de contato obtidos a partir das inclinações das curvas da Figura 4.5. É possível observar que o ângulo de contato obtido da CMC-água diminuiu significativamente com a diminuição de a_w , mostrando um claro efeito da a_w

sobre a molhabilidade das partículas de CMC e um aumento na hidroflicidade da superfície dessas partículas à medida que a quantidade de água absorvida aumenta. O aumento do ângulo de contato com a diminuição do teor de umidade em pó também foi encontrado por outros autores [137–139] para materiais como cálcio-montmorilonite [137], lactose monoidratada [138] e compostos aglomerados [139]. No entanto, esses estudos foram realizados usando a técnica de gota séssil como método de medição do ângulo de contato, e todas as amostras estudadas foram compactadas em prensa antes da medição.

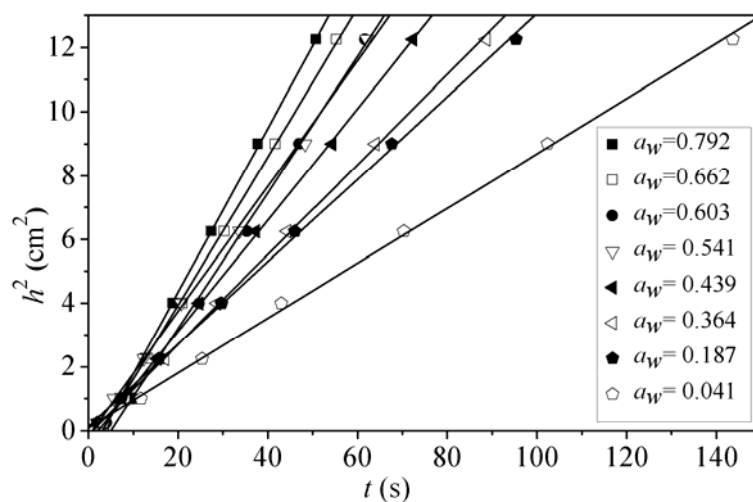
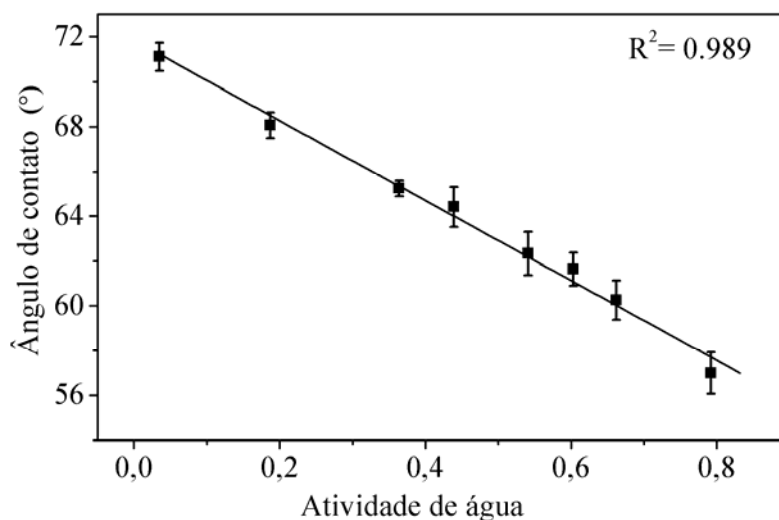


Figure 4.5. Dados experimentais de ascensão capilar de água a 25 ° C (símbolos) e as correspondentes curvas de ajuste com base na Equação 2.4 (linhas contínuas), para as oito amostras de CMC com diferentes atividade de água.

a)



b)

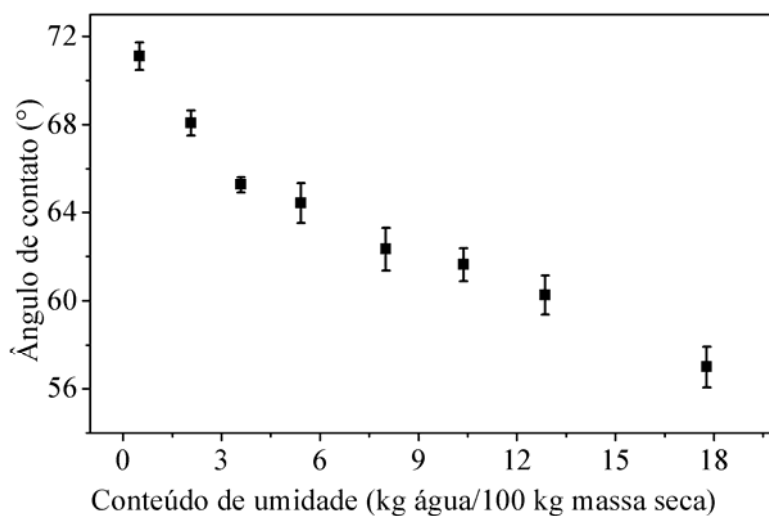


Figure 4.6. Ângulo de contato das amostras de CMC como uma função de sua atividade de água (a) e conteúdo de umidade (b).

Vale ressaltar que, embora a diminuição do ângulo de contato CMC-água com a_w segue uma tendência linear simples (Figura 4.6a), o mesmo não ocorreu em termos de conteúdo de umidade. A curva θ vs. o teor de umidade é claramente não linear, mostrando uma maior variação na região de baixa umidade, até o terceiro ponto da curva ($a_w = 0,364$). Embora esta seja uma simples consequência da forma da isoterma de adsorção, é interessante analisar esse resultado

com relação a umidade da monocamada. Conforme discutido anteriormente, o teor de umidade deste ponto é próximo ao valor estimado do teor de umidade da monocamada. Consequentemente, a maior diminuição do ângulo de contato da CMC-água com o teor de umidade para valores de umidade inferiores a deste ponto poderia ser explicada em termos de que as mudanças nas propriedades superficiais das partículas com o teor de umidade deverão ser mais intensas até a conclusão da monocamada. Isto é particularmente verdadeiro para materiais em que a monocamada é muito mais fortemente ligada do que as camadas subsequentes, como foi caso das partículas de CMC em estudo (Seção 4.2). Resultados semelhantes foram encontrados por Khan and Pilpel [58] e Khan e Colab [35] em seu estudo sobre o efeito do teor de umidade na densidade, compressão e tensão de ruptura da CMC. Eles propuseram que, com um teor de umidade abaixo de aproximadamente 3%, a interação direta entre as moléculas de CMC e os grupos de hidroxila da água ocorreria devido a ligações de pontes de hidrogênio, enquanto que para os teores de umidade maiores que 3%, as moléculas de água adicionais estariam interagindo com as partículas de CMC por um simples processo envolvendo uma menor energia de desorção.

4.5 Efeito da UR nas medidas do ângulo de contato da CMC-água

A Tabela 4.4 mostra os valores de ângulo de contato CMC-água obtidos para as amostras com atividade de água mais baixa e mais alta (0,004 e 0,792, respectivamente) sob dois níveis diferentes de umidade relativa (*UR*) na fase gasosa. De acordo com o teste de Tukey, diferenças estatisticamente significativas foram encontradas apenas para diferentes condições de a_w . Estes resultados indicam que a metodologia utilizada permite a medição do ângulo de contato dinâmico pela técnica de Washburn sem efeito significativo da *UR* da fase gasosa durante a etapa específica da medida da ascensão capilar. Isso pode ser atribuído às dimensões dos tubos teste utilizados, caracterizados por uma relação comprimento/diâmetro elevada e uma pequena área de contato entre o leito de partículas e a fase gasosa do ambiente, características que fariam que o teor de umidade da amostra nas partes internas do tubo de medição não mude significativamente durante a medição. No entanto, é importante ressaltar que isso não significa que *UR* não seja relevante para a determinação do ângulo de contato pela técnica Washburn, uma vez que os resultados apresentados na Seção 4.1 mostram claramente que o teor de umidade final da amostra

analisada depende de a UR do ambiente em que a fase de inserção e compactação de partículas no tubo de medição é realizada.

Table 4.4. Ângulo de contato (θ) da CMC-água em diferentes condições de UR da fase gasosa.

a_w	UR (%)	θ (°)*
0,040	<5**	71±1
0,040	90	70±1
0,792	80	57±1 ^b
0,792	<5**	57±1 ^b

* Diferentes letras em colunas indicam diferenças significativas entre os meios de tratamento de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

** Valores abaixo do limite inferior de quantificação do medidor de UR usado (5%).

4.3. Modelagem matemática da ascensão capilar de líquidos em leitos de partículas parcialmente solúveis

4.4.1. Modelagem matemática

O ponto de partida para a dedução do modelo proposto de ascensão capilar, como feito para a dedução da expressão clássica de Washburn [95], foi a equação de conservação do momento diferencial na direção z (coordenadas cilíndricas) [130]:

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\eta}{\rho} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] \quad \text{Eq. 4.1}$$

onde v_r , v_θ e v_z (m/s) são os componentes da velocidade nas direções r , θ e z , respectivamente, P (Pa) é a pressão e η (Pa.s) e ρ (kg/m³) correspondem, respectivamente, à viscosidade e massa específica do fluido.

Supondo que o escoamento dentro de um capilar, devido ao pequeno número de Reynolds [140], é laminar, os termos inerciais ($v_r \frac{\partial v_z}{\partial r}$, $\frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta}$ and $v_z \frac{\partial v_z}{\partial z}$) no lado esquerdo da Eq. 4.1 podem ser negligenciados e $v_z = v_z(r)$, de tal forma que:

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\eta}{\rho} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \right] \quad \text{Eq. 4.2}$$

Para o escoamento de líquido causado pela ação capilar, o primeiro termo no lado direito da Eq. (4.2) (i.e., $-\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z}$) pode ser reescrito como a soma das pressões capilar e hidrostática, de acordo com a Eq. (4.3) [115,141]:

$$-\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho R_0 h} - g \quad \text{Eq. 4.3}$$

sendo θ ($^\circ$) o ângulo de contato, R_0 (m) o raio interno do tubo capilar ou o raio efetivo (ou constante de empacotamento) dos vazios, no caso de um leito de partículas embaladas ou materiais porosos, g (m/s^2) a constante de aceleração da gravidade, γ (N/m) a tensão da superfície do líquido e h (m) a altura do menisco, medida como a distância do $z = 0$ (ou seja, a extremidade inferior do capilar) até o ponto mais alto do menisco ao longo do eixo z .

Assim, a Eq. (4.2) pode ser expressa como:

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho R_0 h} - g + \frac{\eta}{\rho} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \right] \quad \text{Eq. 4.4}$$

Levando em conta as baixas vazões envolvidas na ascensão capilar [140], o perfil de velocidade pode ser expresso pela equação de Hagen-Poiseuille:

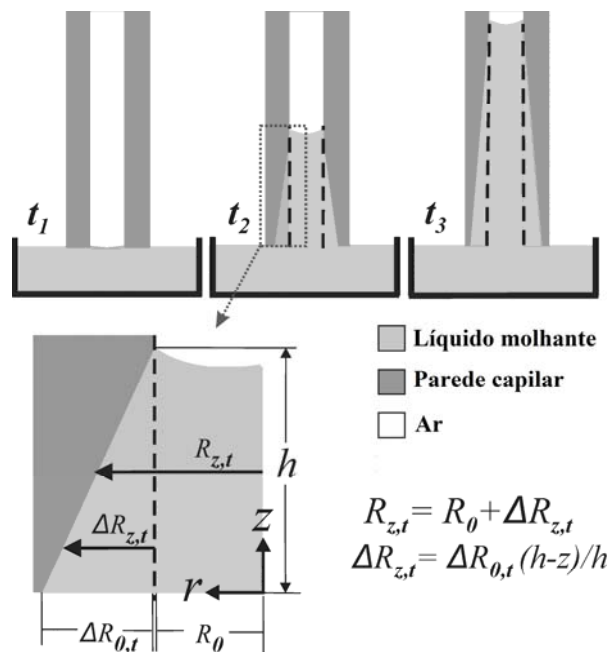
$$v_z = 2\langle v \rangle \left(1 - \frac{r^2}{R_0^2} \right) \quad \text{Eq. 4.5}$$

onde $\langle v \rangle$ (m/s) é a velocidade média de ascensão no capilar ($\langle v \rangle = dh/dt$).

Todas as etapas descritas até este ponto são semelhantes às seguidas na dedução da equação clássica de Washburn [95]. Assim, a substituição direta da Eq. (4.5) na Eq. (4.4) levaria à forma diferencial do modelo clássico de Washburn.

A fim de apresentar o modelo proposto neste estudo, o primeiro e mais importante ponto a considerar é a avaliação de como o processo de dissolução do leito afeta a dinâmica da ascensão

capilar. Para este propósito, consideremos o caso em que o processo de dissolução do leito de partículas é suficientemente lento para que a ascensão capilar permaneça estável, isto é, sem a ocorrência de afundamento e/ou deslocamento das partículas no leito. Neste caso, pode-se esperar que o efeito mais importante da dissolução seja um aumento local do diâmetro dos canais capilares formado pelo leito de partículas, como resultado da dissolução parcial das partículas. Além disso, supondo que o processo de dissolução tenha uma cinética muito menor do que a da ascensão capilar, o resultado da Eq. (4.5) pode ser usado como uma solução aproximada para o novo problema em estudo se o raio capilar interno constante R_0 for substituído por um raio capilar interno variável $R_{z,t}$ (m), que pode variar em função do tempo e posição z como resultado da dissolução das partículas que formam a parede do canal capilar. Além disso, sob a hipótese de dissolução lenta, a variação do raio capilar interno com o tempo pode ser descrita por uma aproximação linear, conforme representado na Figura 1, de acordo com as seguintes equações:



$$\begin{cases} R_{z,t} = R_0 + \Delta R_{z,t} \\ \Delta R_{z,t} = \Delta R_{0,t} \frac{h-z}{h} \\ \Delta R_{0,t} = k_{dissol} t \end{cases} \quad \text{Eq.4.6}$$

onde $\Delta R_{0,t}$ (m) é a variação do raio interno na base do capilar para um tempo t (s) e k_{dissol} (m/s) é um parâmetro que reflete como o raio interno capilar ($R_{z,t}$) varia com o tempo, o que está, portanto, relacionado à cinética de dissolução das partículas do leito no líquido molhante e ao processo de transferência de massa associado. Da Eq. (4.6), $R_{z,t}$ pode ser escritos como:

$$R_{z,t} = R_0 + \frac{h-z}{h} k_{dissol} t \quad \text{Eq.4.7}$$

Depois de substituir R_0 por $R_{z,t}$ na Eq. (4.5), aplicando o resultado obtido na Eq. (4), e usando um procedimento semelhante ao usado por Wang et al. [115] para a análise da penetração líquida em capilares sinusoidais, a Eq. (4.4) pode ser integrada sobre o volume de líquido no capilar para obter a seguinte equação diferencial para a variação da altura do fluido (h) com o tempo (t):

$$\begin{cases} \frac{d^2 h}{dt^2} + \left(\frac{8\eta h}{\rho C_{th}} + \frac{1}{C_{th}} \frac{\partial C_{th}}{\partial t} \right) \frac{dh}{dt} - \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho R_0 h} + g = 0 \\ C_{th} = \int_0^h \left(R_0 + \frac{h-z}{h} k_{dissol} t \right)^2 dz \end{cases} \quad \text{Eq. 4.8}$$

Esta equação (Eq. (4.8)) será referida, desse ponto em diante, no texto como equação Dissolution-Modified Washburn (DM-Washburn). A versão detalhada da dedução da Eq (4.8) é apresentada no Apêndice I.

Observe que a Eq. (4.8) é consistente, no sentido de que, para uma ascensão capilar constante ($\partial v_z / \partial t = 0$) e na ausência de dissolução ($k_{dissol} = 0$), ele se reduz à equação clássica de Washburn [95] (Equação 2.3 do Capítulo 2):

$$\frac{dh}{dt} = \frac{R_0^2}{8\eta} \left(\frac{2\gamma \cos \theta}{R_0 h} - g\rho \right)$$

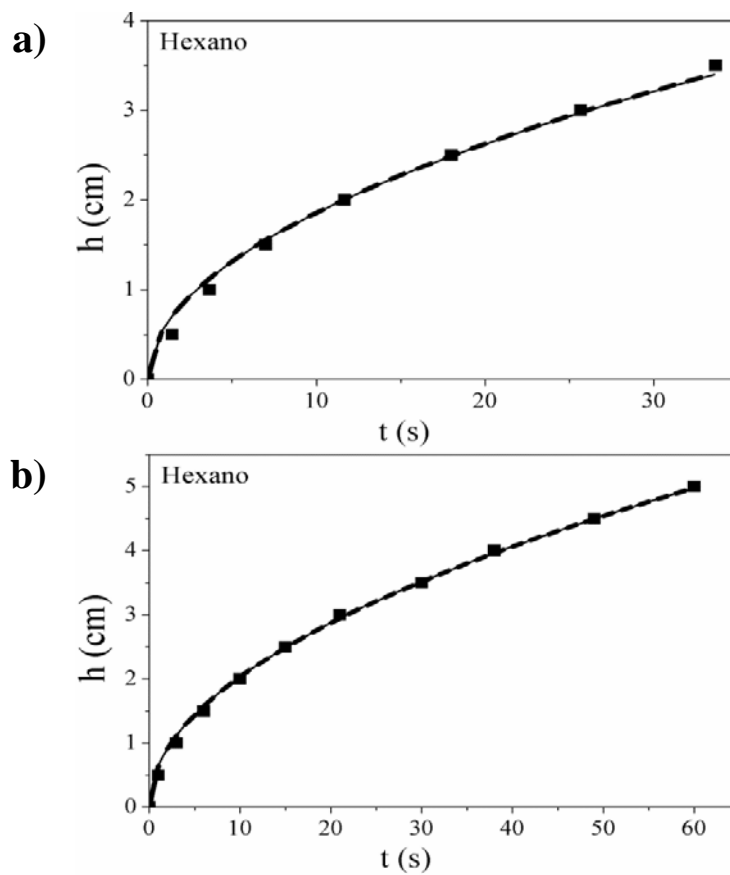
para o qual R_0 é encontrado na literatura [1,23] em termos de diâmetro de partícula (d_p) (m), porosidade do leito de partículas (ε), constante de Carman-Kozeny (a_1), e fator de forma da partícula (a_2):

$$R_0 = 4 \frac{a_1 a_2 \varepsilon d_p}{(1-\varepsilon)} \quad \text{Eq. 4.9}$$

4.4.2. Determinação do raio efetivo da CMC, glucose e lactose

A evolução temporal típica da altura do líquido, nos testes de ascensão capilar, realizados com hexano é mostrada na Figura 4.6a, 4.6b e 4.6c para leitos de glicose, lactose e CMC, respectivamente, juntamente com as curvas de ajuste correspondentes obtidas com os modelos de Washburn (linha tracejada) e DM-Washburn (linha contínua). Nesta figura, pode-se observar que ambos os modelos se ajustaram bem aos dados experimentais ($MRD < 5\%$). Os valores estimados do raio efetivo médio (R_0) a partir dos dados das Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, pelos modelos de Washburn e DM-Washburn, foram, respectivamente: $(14,0 \pm 0,8) \times 10^{-7}$ m e $(15,0 \pm 0,6) \times 10^{-7}$ m para glicose; $(3,7 \pm 0,4) \times 10^{-7}$ m e $(3,9 \pm 0,3) \times 10^{-7}$ m para lactose; e $(11,2 \pm 0,3) \times 10^{-7}$ m e $(11,4 \pm 0,2) \times 10^{-7}$ m para CMC. Para os três materiais, os valores de R_0 obtidos com os modelos clássicos Washburn e DM-Washburn foram estatisticamente iguais, o que pode ser tomado como uma primeira evidência da consistência do modelo DM-Washburn no limite da ausência de dissolução do leito. Além disso, os valores de R_0 foram estatisticamente diferentes entre os três materiais, sendo que os valores encontrados apresentam concordância qualitativa com as características intrínsecas das respectivas morfologias do pó: (i) valor mais alto de R_0 para glicose, que apresentou o diâmetro de partícula médio mais alto dos três materiais ($D[4,3] = 317$

μm); (ii) comparando lactose ($D[4,3] = 48 \mu\text{m}$) e CMC, o leito de partículas CMC apresentou valor de R_0 mais elevado, apesar de ter um tamanho médio levemente menor ($D[4,3] = 37 \mu\text{m}$) [3], refletindo a influência da morfologia das partículas na porosidade do leito. As partículas de CMC têm um formato, predominantemente, do tipo bastão [3], enquanto que as partículas de lactose apresentam um desvio muito menor da forma esférica (Fig. 4.3a). Portanto, as partículas de CMC devem gerar leitos de maior porosidade e, de acordo com a Equação 4.9, maior valor de R_0 .



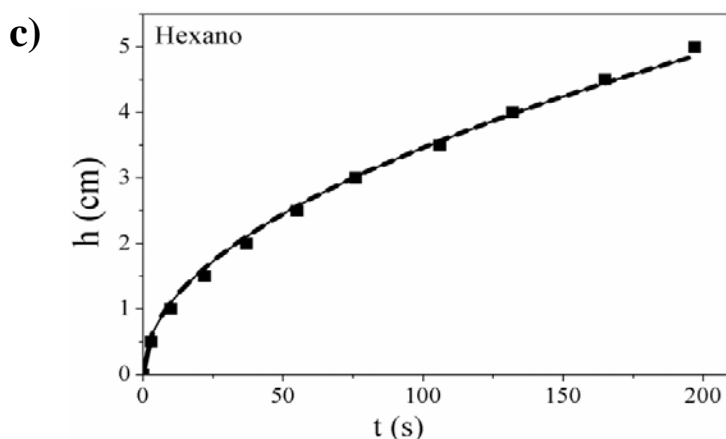


Figure 4.6. Ascensão capilar do hexano em leito de partículas de CMC (a), glicose (b), lactose (c) em função do tempo (25 ± 0.5 °C e $50 \pm 4\%$ umidade relativa). Quadrados (■) representam dados experimentais, a linha tracejada (- - -) refere-se ao modelo Washburn e à linha contínua (—) ao modelo DM-Washburn.

Ainda com foco na consistência do modelo DM-Washburn no limite da ausência de dissolução do leito, é importante mencionar que as estimativas de parâmetros feitas com o modelo DM-Washburn foram baseadas no modelo completo, ou seja, sem forçar a consideração $k_{dissol} = 0$. A luz disso, o fato de que os valores estimados de R_0 com os modelos clássicos Washburn e o DM-Washburn foram iguais, traz duas conclusões importantes: (i) a necessidade de estimar $k_{dissol} = 0$ juntamente com R_0 não afeta significativamente a estimativa do valor de R_0 , o que indica que o modelo permite a estimativa de parâmetros não correlacionados; (ii) os valores de $k_{dissol} = 0$ obtidos com hexano ($(5 \pm 4) \times 10^{-10}$ m/s para glicose, $(6 \pm 5) \times 10^{-10}$ para a lactose, e $(4 \pm 4) \times 10^{-10}$ para CMC) fornecem uma estimativa do limite inferior de precisão do método, ou seja, apenas os valores de $k_{dissol} = 0$ obtidos muito mais elevados do que estes poderiam ser considerados como indicadores reais da solubilidade do leito. Esta questão será abordada novamente nas Seções 4.4.3.

4.4.3. Determinação do ângulo de contato de CMC, glucose e lactose particulados

- CMC

A Figura 4.7 mostra a evolução temporal da altura do líquido no teste no leito de partículas de CMC com $a_w = 0,541$ (Tabela 4.2 e Figura 4.5), juntamente com as curvas de ajuste correspondentes obtidas com os modelos Washburn e DM-Washburn. Pode-se observar que ambos os modelos se ajustaram bem aos dados experimentais (DRM <5%). Os valores estimados de θ , para o modelo Washburn, e θ e k_{dissol} , para o modelo DM-Washburn, que resultaram nas curvas ajustadas mostradas na Figura 4.7, foram, respectivamente, $63 \pm 1^\circ$, $64 \pm 1^\circ$ e $(10 \pm 5) \times 10^{-10}$ m/s. Os valores para o ângulo de contato da CMC-água estimados pelos dois modelos foram estatisticamente iguais, de acordo com o teste de *Tukey*. Além disso, o valor estimado de k_{dissol} foi da mesma ordem de grandeza que os encontrados com hexano (seção anterior). Levando em consideração que a CMC não é solúvel na água, esses resultados representam uma evidência adicional de que o modelo de DM-Washburn é consistente no limite de ausência de dissolução do leito.

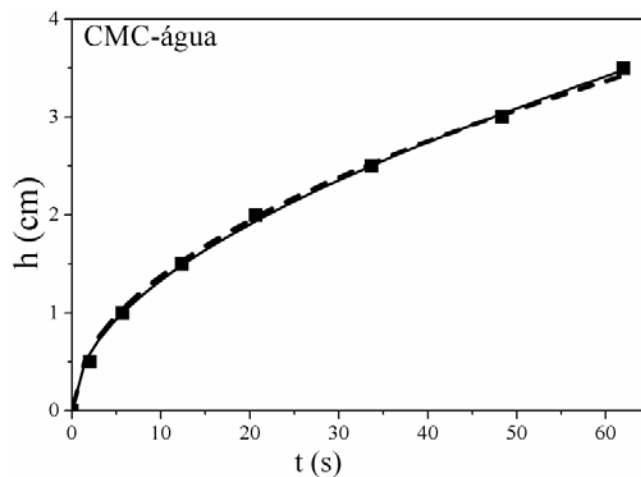


Figura 4.7. Ascensão capilar da água em um leito de partículas CMC em função do tempo ($25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e $50 \pm 1\%$ umidade relativa). Quadrados (■) representam os dados experimentais, a linha pontilhada (- - -) refere-se ao modelo de Washburn e a linha contínua (—) ao modelo DM-Washburn.

- **GLICOSE**

O comportamento típico das curvas $h \times t$ experimentais e de ajuste para dados de ascensão capilar da água pura e soluções de lactose (C_{1G} , C_{2G} e C_{3G}) é apresentado na Figura 4.8, usando os dados de uma das treze corridas executadas em cada caso. Pode-se observar que a qualidade do ajuste do modelo clássico de Washburn (linhas tracejadas) variou significativamente com a concentração de glicose no líquido em ascensão. O modelo fornece um ajuste adequado para a solução saturada, na qual a dissolução do leito de partículas pode ser negligenciada, mas mostra uma crescente falta de ajuste com a diminuição da concentração de glicose no líquido molhante. Os valores correspondentes de *DRM* para C_{3G} (solução saturada), C_{2G} , C_{1G} e água pura foram, respectivamente, < 5%, 11%, 15%, e 21%. Esse aumento do *DRM* com a diminuição da concentração de glicose no líquido molhante reflete a limitação do modelo clássico de Washburn em lidar com os efeitos de dissolução, uma vez que quanto menor a concentração de glicose no líquido molhante, maior a força motriz para a transferência de massa e, conseqüentemente, o aumento da dissolução do leito de partículas. Além disso, vale a pena lembrar que o efeito de dissolução deve aumentar o raio efetivo do leito e, assim, causar um aumento na taxa de ascensão capilar [5]. Assim, o padrão do desvio sistemático observado na Figura 4.8 entre os dados experimentais e do ajuste do modelo Washburn (ou seja, inclinação inferior na parte final da curva e mudança de sinal do desvio absoluto), suporta a ideia que a principal causa para a falta de ajuste do modelo é, de fato, a dissolução parcial do leito de partículas. Por outro lado, o modelo DM-Washburn foi capaz de descrever adequadamente (*DRM* < 5%) a cinética de ascensão para todos os líquidos testados, indicando que as hipóteses feitas no seu desenvolvimento permitem uma representação adequada das mudanças que a dissolução causa nas propriedades do leito de partículas.

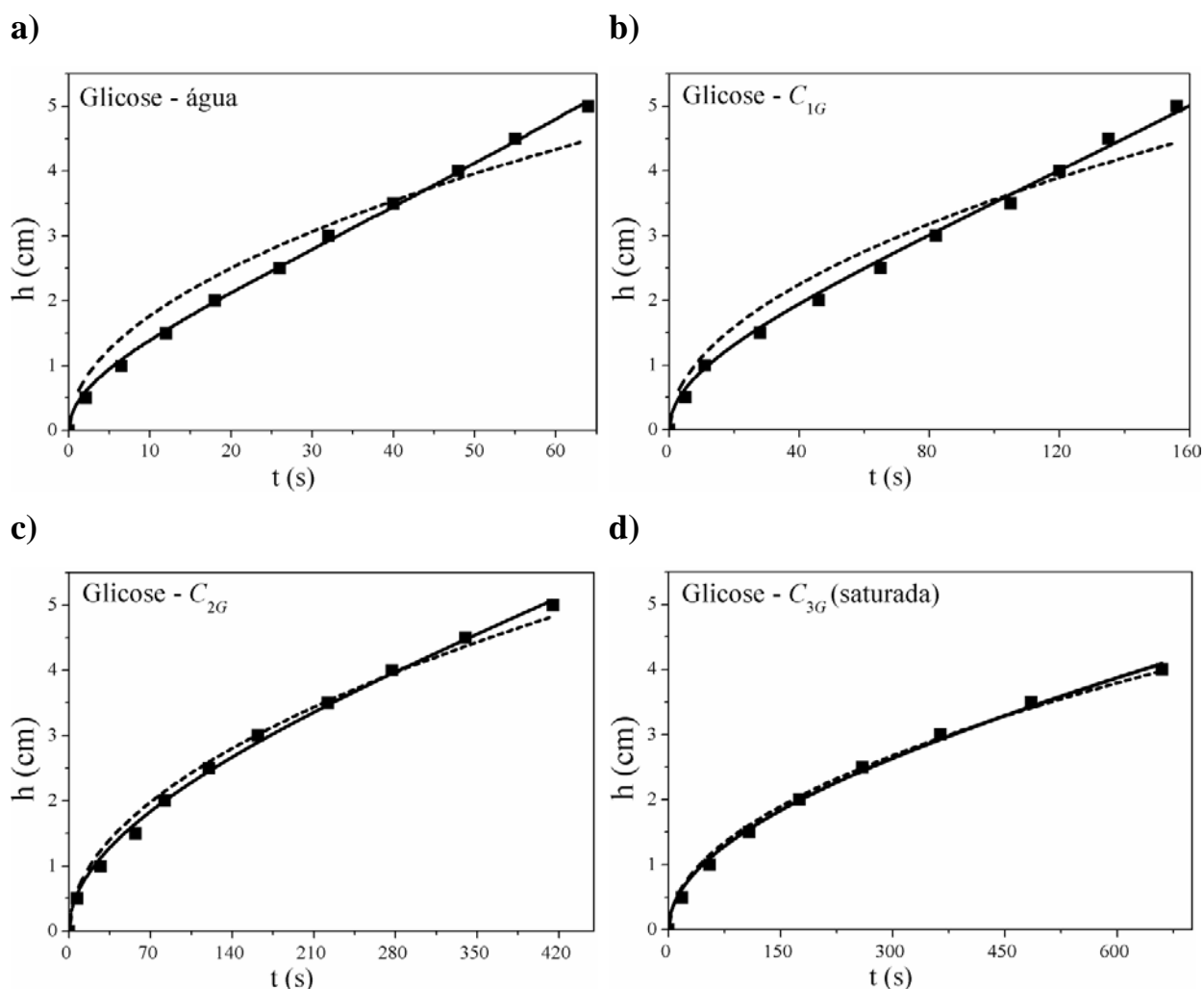


Figura 4.8. Dados de ascensão papilar em leitos de partículas de glicose ($25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e $50 \pm 4\%$ umidade relativa) para diferentes líquidos molhantes: água pura (a); soluções C_{1G} (b), C_{2G} (c) e C_{3G} (d). Quadrados (■) representam os dados experimentais, a linha pontilhada (- - -) refere-se ao modelo de Washburn e a linha contínua (—) ao modelo DM-Washburn.

Outro aspecto que pode ser observado na Figura 4.8, levando em consideração os valores de viscosidade relatados na Tabela 3.2, é a diminuição da taxa de ascensão capilar (ou, de forma equivalente, o aumento do tempo necessário para atingir uma determinada altura de ascensão capilar) com o aumento da viscosidade do líquido molhante. Este efeito, capturado por ambos os modelos (i.e., modelo clássico Washburn e DM-Washburn), está de acordo com a literatura [5].

Os valores estimados de θ , para o modelo Washburn e θ e k_{dissol} , para o modelo DM-Washburn, que resultaram das curvas de ajuste apresentadas na Figura 4.8, são mostrados na Figura 4.9 como uma função da concentração normalizada de glicose do líquido molhante (c/c_{sat} , onde c e c_{sat} são a concentração de glicose do líquido considerado e a solução saturada, respectivamente). O ângulo de contato estimado pelo modelo de Washburn aumentou significativamente com a concentração de glicose do líquido molhante, variando de $53 \pm 1^\circ$ para água pura a $70 \pm 1^\circ$ para a solução saturada (Figura 4.9a). No entanto, o fato de que o erro sistemático de ajuste do modelo clássico de Washburn aumentou quando a concentração de glicose no líquido molhante diminuiu, como discutido anteriormente, sugere que tal variação no ângulo de contato estimado não pode ser considerada como uma variação real desse parâmetro. Provavelmente é apenas uma consequência direta do problema de otimização resolvido na estimação do parâmetro, no qual o parâmetro do modelo (θ) é modificado para compensar a falta de adequação do modelo. Por outro lado, os ângulos de contato estimados pelo modelo DM-Washburn para água pura e soluções C_{1G} , C_{2G} e C_{3G} foram estatisticamente iguais com base no teste de Tukey com uma média de $71,7 \pm 0,5^\circ$. Além disso, o último foi estatisticamente igual ao valor obtido pelo modelo Washburn para a solução saturada (C_{3G}), para o qual os efeitos de dissolução podem ser negligenciados e, conseqüentemente, o modelo clássico Washburn é apropriado. Estes resultados são particularmente significativos no caso específico das soluções de glicose devido aos seguintes fatos: **(i)** tensão superficial sólida/vapor (γ_{sv}) não é afetada pela concentração de glicose na solução [142]; **(ii)** a variação da tensão superficial líquido/água (γ_{lv}) das soluções de glicose/água em relação à da água pura mostrou-se pequena (uma diferença máxima em torno de 9% foi encontrada para a solução saturada) (Tabela 3.2). Assim, como se sabe que para um valor constante de γ_{sv} o ângulo de contato varia apenas com γ_{lv} [142], espera-se que o ângulo de contato das soluções de glicose sobre a glicose esteja próximo do ângulo de contato da água. Portanto, juntamente com o baixo valor de *DRM* (<5%) apresentado pelo modelo DM-Washburn, o fato de que os ângulos de contato estimados foram estatisticamente iguais para todas as soluções indica que o modelo proposto foi capaz de estimar com precisão o ângulo de contato, de forma independente da concentração de glicose no líquido molhante.

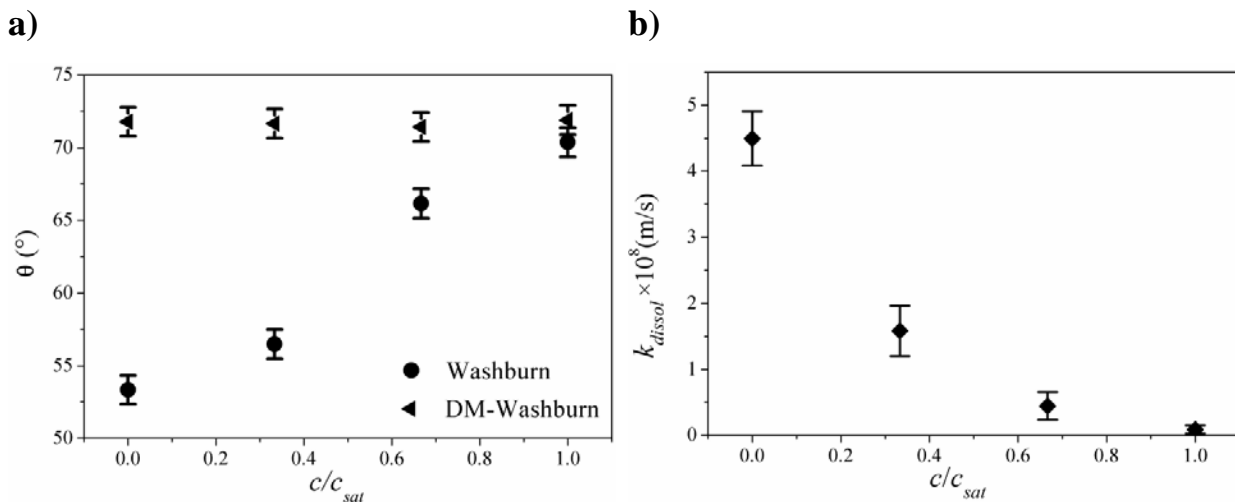


Figura 4.9. (a) Ângulo de contato e (b) constante relacionada a taxa de dissolução (k_{dissol}) como uma função da concentração de glicose normalizada do líquido molhante ($25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e $50 \pm 4\%$ UR). Os símbolos \blacktriangleleft e \bullet referem-se aos valores de θ estimado, respectivamente, pelos modelos DM-Washburn e Washburn. O símbolo \blacksquare refere-se ao valor de k_{dissol} estimado pelo modelo de DM-Washburn.

Outro aspecto positivo em termos de potencial aplicabilidade do modelo proposto é o fato de que, embora os parâmetros θ e k_{dissol} fossem estimados simultaneamente, nenhuma correlação foi percebida entre as estimativas desses parâmetros. Esta afirmação baseia-se no fato de que, enquanto o valor estimado de θ era constante independente da concentração de glicose no líquido molhante, os valores estimados de k_{dissol} diminuíram com o aumento da concentração de glicose no líquido molhante (Figura 4.9b). Isso indica que os valores estimados de k_{dissol} foram capazes de refletir a diminuição da taxa de dissolução resultante da diminuição do gradiente de concentração entre a superfície do leito de partículas e o volume do líquido molhante, promovido pelo aumento da concentração de glicose do líquido molhante. Também é importante observar que os valores estimados de k_{dissol} para a solução saturada ($(8 \pm 6) \times 10^{-10}$ m/s) e hexano ($(5 \pm 4) \times 10^{-10}$ m/s) foram estatisticamente iguais. Além disso, esses valores foram em torno de 1% do obtido para o experimento com água pura ($(4.5 \pm 0.4) \times 10^{-8}$ m/s), o que significa que, levando em consideração a informação de erro experimental, exibida na Figura 4.9b, esses

valores não podem ser considerados significativamente diferentes de zero. Portanto, o modelo proposto foi capaz de representar adequadamente o fato de que, tanto para o hexano quanto para a solução saturada, a dissolução do leito de partículas durante o experimento de ascensão capilar é insignificante.

- **LACTOSE**

O comportamento típico das curvas $h \times t$ experimentais e de ajuste para dados de ascensão capilar da água pura e soluções de lactose (C_{1L} , C_{2L} e C_{3L}) é apresentado na Figura 4.10, usando os dados de uma das treze corridas executadas em cada caso. Os resultados apresentados nesta figura são semelhantes aos da Figura 4.8, isto é: (i) a qualidade do ajuste do modelo clássico Washburn (linhas tracejadas) variou significativamente com uma concentração de lactose no líquido molhante (valores de $DRM < 5\%$, 7% , 12% e 15% para C_{3L} , C_{2L} , C_{1L} e água pura, respectivamente); (ii) o modelo Washburn proporcionou boa adaptação para a solução saturada; (iii) o modelo DM-Washburn foi capaz de descrever adequadamente ($DRM < 5\%$) a cinética de ascensão para todos os líquidos testados (iv) a diminuição da taxa de ascensão capilar com o aumento da viscosidade do líquido molhante é capturada pelos modelos clássico de Washburn e DM-Washburn.

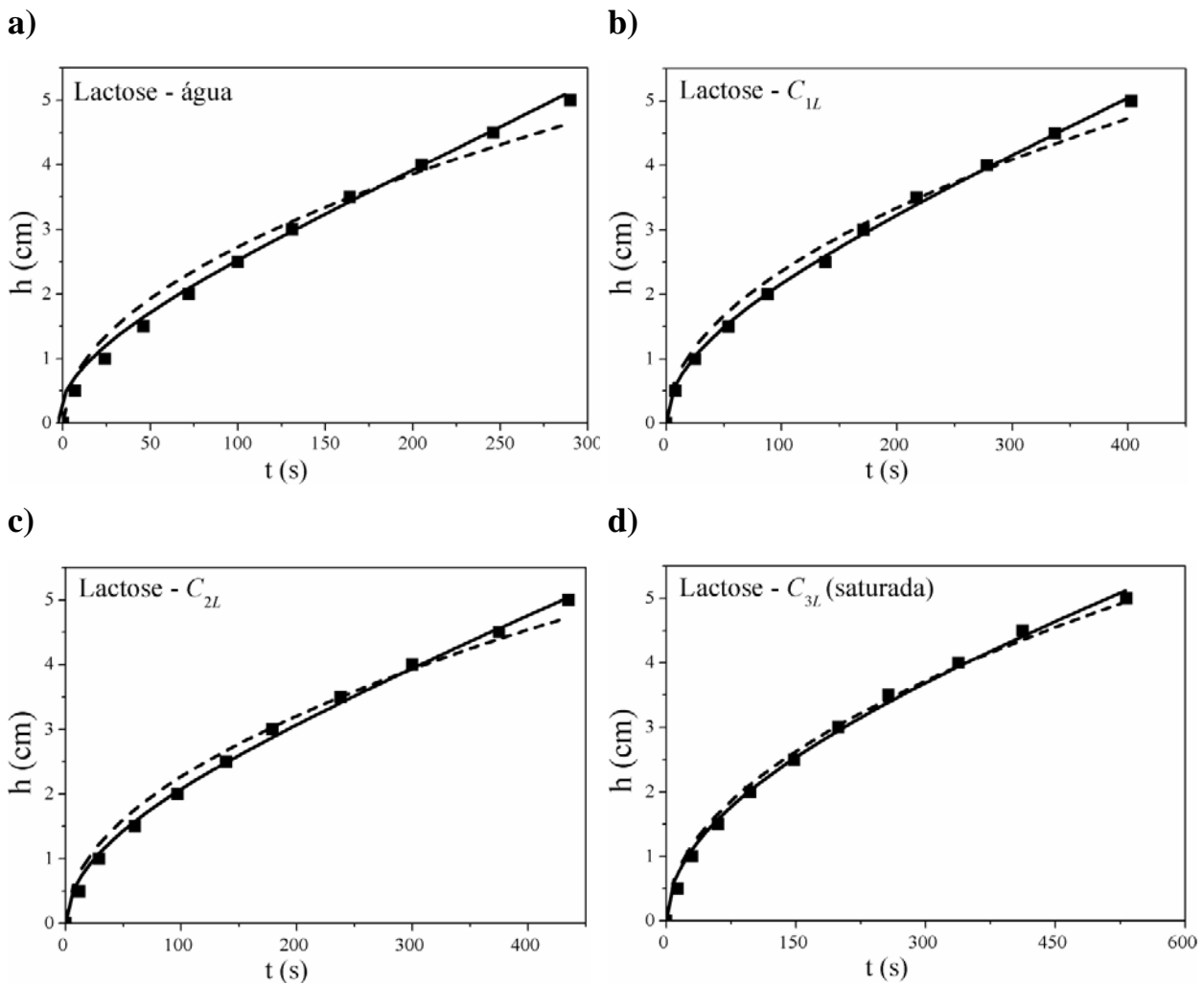


Figura 4.10. Dados de ascensão papilar em leitos de partículas de lactose ($25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e $50 \pm 2\%$ umidade relativa) para diferentes líquidos molhantes: água pura (a); soluções C_{1G} (b), C_{2G} (c) e C_{3G} (d). Quadrados (■) representam os dados experimentais, a linha pontilhada (- - -) refere-se ao modelo de Washburn e a linha contínua (—) ao modelo DM-Washburn.

Na Figura 10 são mostrados os valores estimados de θ para o modelo Washburn e θ e k_{dissol} para o modelo DM-Washburn como função da concentração normalizada de lactose do líquido molhante (c/c_{sat} , onde c e c_{sat} são a concentração de lactose do líquido considerado e a solução saturada, respectivamente). O comportamento de θ e k_{dissol} em função da concentração do líquido molhante é semelhante ao observado na Figura 4.9 para a glicose: (i) o ângulo de contato estimado pelo modelo Washburn aumentou significativamente com a concentração de lactose do

líquido molhante (variando de $60 \pm 1^\circ$ para água pura a $64 \pm 1^\circ$ para a solução saturada (Figura 4.11a)); (ii) os ângulos de contato estimados pelo modelo DM-Washburn para água pura e soluções C_{1L} , C_{2L} e C_{3L} foram estatisticamente iguais com base no teste de Tukey, com uma média de $66 \pm 1^\circ$; (iii) o valor do ângulo de contato obtido pelo modelo Washburn para a solução saturada (C_{3L}) foi estatisticamente igual ao obtido pelo modelo clássico de Washburn; (iv) nenhuma correlação foi encontrada entre as estimativas dos parâmetros θ e k_{dissol} ; (v) os valores de k_{dissol} diminuíram com o aumento da concentração de lactose no líquido molhante (Figura 4.11b); (vi) o valor de k_{dissol} para a solução saturada ($(7 \pm 4) \times 10^{-10}$ m/s) e hexano ($(6 \pm 4) \times 10^{-10}$ m/s) foram estatisticamente iguais, o que está de acordo com o fato de que não ocorre dissolução do leito de partículas na solução saturada.

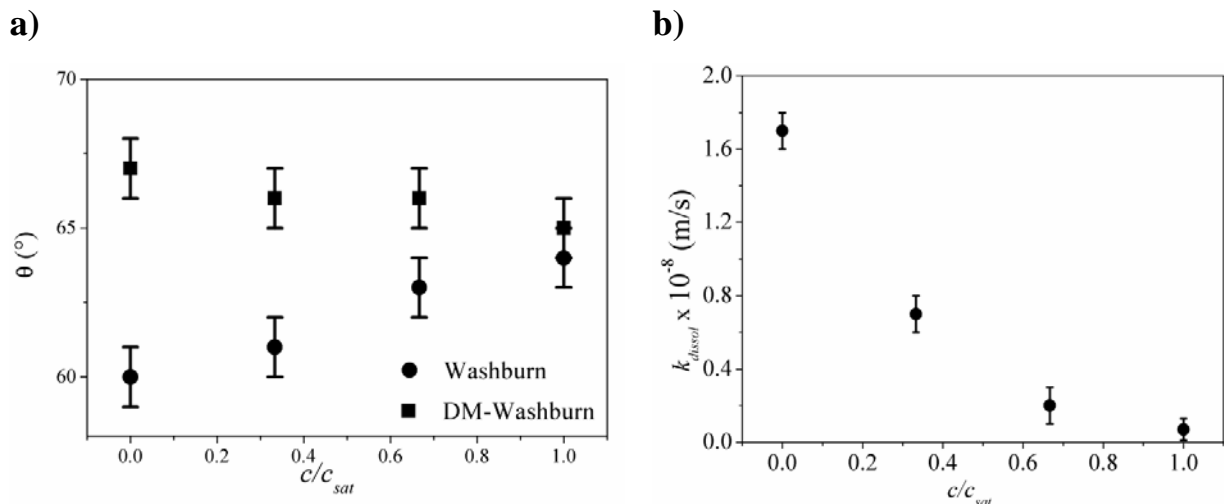


Figura 4.11. (a) Ângulo de contato e (b) constante relacionada a taxa de dissolução (k_{dissol}) como uma função da concentração de lactose normalizada do líquido molhante ($25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e $50 \pm 2\%$ UR). Os símbolos ◀ e ● referem-se aos valores de θ estimado, respectivamente, pelos modelos DM-Washburn e Washburn. O símbolo ■ refere-se ao valor de k_{dissol} estimado pelo modelo de DM-Washburn.

5.1. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

5.1. Conclusões

Na primeira etapa do estudo, utilizando a celulose microcristalina (CMC) como material de teste, foi avaliada a influência que o teor de água do material e a umidade relativa do ambiente têm sobre o valor de ângulo de contato obtido pela técnica de Washburn.

Os dados apresentados no presente estudo mostraram que a técnica Washburn tem precisão suficiente para quantificar os efeitos das variáveis consideradas na molhabilidade das partículas de CMC.

O ângulo de contato da CMC diminuiu significativamente com o aumento da atividade da água (a_w) ou conteúdo de umidade, demonstrando que a quantidade de água adsorvida sobre a superfície desempenha um papel importante na molhabilidade das partículas de CMC.

O ângulo de contato medido variou linearmente com a_w , mas mostrou uma dependência não-linear com relação ao conteúdo de umidade, sendo que as mudanças de molhabilidade com o teor de umidade foram mais acentuados abaixo do conteúdo de umidade monocamada.

A umidade relativa do ambiente (UR) não afetou os resultados obtidos durante a medição de ascensão capilar, de tal forma que não há necessidade de realizar estas medições sob UR controlada. No entanto, provou-se que mesmo assim a UR é um parâmetro importante na determinação do ângulo de contato pela técnica de Washburn, uma vez que provoca variações significativas no teor de umidade da amostra, durante a fase de inserção e compactação das partículas no tubo de medição.

Na segunda etapa, foi desenvolvido um novo modelo matemático (DM-Washburn), partindo dos mesmos princípios matemáticos do modelo de Washburn, porém levando em conta a possibilidade de dissolução parcial do leito de partículas durante as medidas, usando uma aproximação linear para a frente de dissolução em um canal capilar, que inclui um parâmetro adicional relacionado à cinética de dissolução do leito particulado e à taxa de transferência de

massa associada. O uso da aproximação linear limita, pelo menos teoricamente, a aplicabilidade do modelo a leitos com cinética de dissolução lenta.

Os resultados de validação obtidos com a aplicação deste modelo a dados de ascensão capilar em leito particulado de CMC, glicose e lactose, indicaram que este modelo pode representar uma melhoria efetiva na modelagem do processo de ascensão capilar quando ocorre a dissolução parcial do leito no líquido molhante.

O modelo clássico de Washburn apresentou um erro sistemático na representação de dados de ascensão capilar em leito particulado de glicose e lactose, o qual aumentou com a diminuição da concentração de carboidratos no líquido molhante. Isto resultou em estimativas de ângulo de contato que variam artificialmente com a concentração de carboidratos no líquido molhante.

O modelo DM-Washburn permitiu obter estimativas do ângulo de contato independentes da concentração de glicose ou lactose no líquido molhante, com valores de $DRM < 5\%$ para todas as condições testadas. Além disso, o modelo proposto permitiu estimar, além do ângulo de contato entre o líquido molhante e o leito de partículas, um parâmetro adicional relacionado à cinética de dissolução das partículas do leito no líquido molhante e ao processo de transferência de massa associado (k_{dissol}).

Os valores estimados de k_{dissol} variaram com a concentração de carboidratos no líquido molhante, sem correlação com os valores estimados de ângulo de contato. Isso indica que o modelo é capaz de descrever de maneira independente os fenômenos de molhamento e dissolução.

Além disso, através de testes realizados com hexano como líquido molhante e com o sistema CMC - água, o modelo proposto mostrou-se consistente no limite de ausência de dissolução do leito.

O conjunto de resultados encontrados sugere que o modelo DM - Washburn tem um grande potencial para avaliar a molhabilidade de materiais parcialmente solúveis.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Modificação do modelo DM - Washburn para introdução do termo mássico, o qual pode ser feita pela substituição do termo altura (h) da Equação 4.4 pela seguinte relação: $h = m/\rho A \varepsilon$ [23]. Esta modificação do modelo permite obter mais pontos experimentais para um mesmo instante de tempo, ideal para medidas onde o tempo de ascensão é muito curto, ou para experimentos em que o líquido acende muito pouco no leito de partículas ($h < 1$ cm). Além disso, algumas modificações/considerações podem ser feitas na Equação 4.6 a fim de introduzir os efeitos do inchamento. Com essas considerações seria possível obter um modelo completo, a pesar que o modelo e a estimação dos parâmetros pode se tornar bastante complexa.

6. Referências bibliográficas

- [1] A. Alghunaim, S. Kirdponpattara, B.Z. Newby, Techniques for determining contact angle and wettability of powders, *Powder Technol.* 287 (2016) 201–215. doi:10.1016/j.powtec.2015.10.002.
- [2] P. Diederich, M. Mouret, A. de Ryck, F. Ponchon, G. Escadeillas, The nature of limestone filler and self-consolidating feasibility—Relationships between physical, chemical and mineralogical properties of fillers and the flow at different states, from powder to cement-based suspension, *Powder Technol.* 218 (2012) 90–101. doi:10.1016/j.powtec.2011.11.045.
- [3] M.V. Hammes, A.H. Englert, C.P.Z. Noreña, N.S.M. Cardozo, Study of the influence of soy lecithin addition on the wettability of buffalo milk powder obtained by spray-drying, *Powder Technol.* 277 (2015) 237–243. doi:10.1016/j.powtec.2015.02.047.
- [4] J.E. Jaïne, M.R. Mucalo, Measurements of the wettability of catalyst support materials using the Washburn capillary rise technique, *Powder Technol.* 276 (2015) 123–128. doi:10.1016/j.powtec.2015.02.026.
- [5] S. Hoge Kamp, H. Schubert, Rehydration of Food Powders, *Food Sci. Technol. Int.* 9 (2003) 223–235. doi:10.1177/1082013203034938.
- [6] V. Karde, C. Ghoroi, Influence of surface modification on wettability and surface energy characteristics of pharmaceutical excipient powders., *Int. J. Pharm.* 475 (2014) 351–63. doi:10.1016/j.ijpharm.2014.09.002.
- [7] P. Farge, L. Alderete, S.M.M. Ramos, Dentin wetting by three adhesive systems: influence of etching time, temperature and relative humidity., *J. Dent.* 38 (2010) 698–706. doi:10.1016/j.jdent.2010.03.013.
- [8] J. Shang, M. Flury, J.B. Harsh, R.L. Zollars, Contact angles of aluminosilicate clays as affected by relative humidity and exchangeable cations, *Colloids Surfaces A Physicochem.*

- Eng. Asp. 353 (2010) 1–9. doi:10.1016/j.colsurfa.2009.10.013.
- [9] S.M. Beatty, J.E. Smith, Dynamic soil water repellency and infiltration in post-wildfire soils, *Geoderma*. 192 (2013) 160–172. doi:10.1016/j.geoderma.2012.08.012.
- [10] L.W. Jonge, P. Møldrup, O.H. Jacobsen, Soil-water content dependency of water repellency in soils, *Soil Sci.* 172 (2007) 577–588. doi:10.1097/SS.0b013e318065c090.
- [11] P. Chassin, C. Jounay, H. Quiquampoix, Measurement of the surface free energy of calcium-montmorillonite, *Clay Miner.* 21 (1986) 899–907.
- [12] B. Freudig, S. Hoge Kamp, H. Schubert, Dispersion of powders in liquids in a stirred vessel, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 38 (1999) 525–532.
- [13] H. Schubert, K. Ax, O. Behrend, Product engineering of dispersed systems, *Trends Food Sci. Technol.* 14 (2003) 9–16. doi:10.1016/S0924-2244(02)00245-5.
- [14] R.C. Rowe, *Handbook of Pharmaceutical Excipients*, sixth, Taylor & Francis, Chicago, 2009.
- [15] P. KLEINEBUDDE, Shrinking and swelling properties of pellets containing microcrystalline cellulose and low substituted hydroxypropylcellulose: II. Swelling properties, *Int. J. Pharm.* 109 (1994) 221–227. doi:10.1016/0378-5173(94)90384-0.
- [16] F. Khan, N. Pilpel, S. Ingham, The effect of moisture on the density, compaction and tensile strength of microcrystalline cellulose, *Powder Technol.* 54 (1988) 161–164. doi:10.1016/0032-5910(88)80074-3.
- [17] A. Mihranyan, A.P. Llagostera, R. Karmhag, M. Strømme, R. Ek, Moisture sorption by cellulose powders of varying crystallinity, *Int. J. Pharm.* 269 (2004) 433–442. doi:10.1016/j.ijpharm.2003.09.030.
- [18] E. Doelker, Comparative compaction properties of various Microcrystalline Cellulose types and Generic Products, *Drug Dev. Ind. Pharm.* 19 (1993) 2399–2471. doi:10.3109/03639049309047196.

- [19] T.A. Shittu, M.O. Lawal, Factors affecting instant properties of powdered cocoa beverages, *Food Chem.* 100 (2007) 91–98.
- [20] A. Sharma, A.H. Jana, R.S. Chavan, Functionality of Milk Powders and Milk-Based Powders for End Use Applications-A Review, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 11 (2012) 518–528.
- [21] H. Schubert, Instantization of Powdered Food Products, *Int. Chem. Eng.* 33 (1993) 28–45.
- [22] L. Forny, A. Marabi, S. Palzer, Wetting, disintegration and dissolution of agglomerated water soluble powders, *Powder Technol.* 206 (2011) 72–78. doi:10.1016/j.powtec.2010.07.022.
- [23] S. Kirdponpattara, M. Phisalaphong, B.Z. Newby, Applicability of Washburn capillary rise for determining contact angles of powders/porous materials., *J. Colloid Interface Sci.* 397 (2013) 169–76. doi:10.1016/j.jcis.2013.01.033.
- [24] N. Jinapong, M. Suphantharika, P. Jamnong, Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration, *J. Food Eng.* 84 (2008) 194–205.
- [25] E.C.S. Sobrinho, M.C. Farias, A microencapsulação na indústria alimentícia, *Pharm. Bras.* 24 (2012) 84–92.
- [26] G. Barnes, I. Gentle, *Capillarity and the mechanics of surfaces*, Ilustrada, Oxford University Press, New York, 2011.
- [27] S. Kirchberg, Y. Abdin, G. Ziegmann, Influence of particle shape and size on the wetting behavior of soft magnetic micropowders, *Powder Technol.* 207 (2011) 311–317. doi:10.1016/j.powtec.2010.11.012.
- [28] Y. Yuan, T.R. Lee, Contact Angle and Wetting Properties, in: G. Bracco, B. Holst (Eds.), *Surf. Sci. Tech.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013: pp. 3–34. http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-3-642-34243-1_1.

- [29] M. Lazghab, K. Saleh, L. Komunjer, Wettability assessment of finely divided solids, *Powder Technol.* 157 (2005) 79–91. doi:10.1016/j.powtec.2005.05.014.
- [30] A. Roman-Gutierrez, J. Sabathier, S. Guilbert, L. Galet, B. Cuq, Characterization of the surface hydration properties of wheat flours and flour components by the measurement of contact angle, *Powder Technol.* 129 (2003) 37–45. doi:10.1016/S0032-5910(02)00154-7.
- [31] J. Dodds, L. Galet, B. Guilhot, Surface modification of silica particles by dry coating: Characterization and powder ageing, *Powder Technol.* 190 (2009) 200–209. doi:10.1016/j.powtec.2008.04.092.
- [32] B. Cuq, E. Rondet, J. Abecassis, Food powders engineering, between knowhow and science: Constraints, stakes and opportunities, *Powder Technol.* 208 (2011) 244–251. doi:10.1016/j.powtec.2010.08.012.
- [33] G. Lefebvre, L. Galet, A. Chamayou, Dry coating of talc particles with fumed silica: Influence of the silica concentration on the wettability and dispersibility of the composite particles, *Powder Technol.* 208 (2011) 372–377. doi:10.1016/j.powtec.2010.08.031.
- [34] T.A.M. Hirata, G.C. Dacanal, F.C. Menegalli, Effect of operational conditions on the properties of pectin powder agglomerated in pulsed fluid bed, *Powder Technol.* 245 (2013) 174–181. doi:10.1016/j.powtec.2013.04.047.
- [35] I. Ben Abdelaziz, A. Sahli, S. Bornaz, J. Scher, C. Gaiani, Dynamic method to characterize rehydration of powdered cocoa beverage: Influence of sugar nature, quantity and size, *Powder Technol.* 264 (2014) 184–189. doi:10.1016/j.powtec.2014.05.031.
- [36] C. Turchiuli, M. Fuchs, M. Bohin, M.E. Cuvelier, C. Ordonnaud, M.N. Peyrat-Maillard, E. Dumoulin, Oil encapsulation by spray drying and fluidised bed agglomeration, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 6 (2005) 29–35. doi:10.1016/j.ifset.2004.11.005.
- [37] T. Karbowiak, F. Debeaufort, A. Voilley, Importance of surface tension characterization for food, pharmaceutical and packaging products: a review., *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 46 (2006) 391–407. doi:10.1080/10408390591000884.

- [38] R.A. Pethrick, *Polymer surface modification and characterization*, New York, 1995. doi:10.1002/pi.1995.210370115.
- [39] G. Buckton, Contact angle, adsorption and wettability — a review with respect to powders, *Powder Technol.* 61 (1990) 237–249. doi:10.1016/0032-5910(90)80090-L.
- [40] N. Mišljenović, J. Mosbye, R.B. Schüller, O.-I. Lekang, C. Salas-Bringas, Physical quality and surface hydration properties of wood based pellets blended with waste vegetable oil, *Fuel Process. Technol.* 134 (2015) 214–222. doi:10.1016/j.fuproc.2015.01.037.
- [41] C.A. Prestidge, G. Tsatouhas, Wettability studies of morphine sulfate powders, *Int. J. Pharm.* 198 (2000) 201–212. doi:10.1016/S0378-5173(00)00341-0.
- [42] P. Liu, Y. Zhu, S. Zhang, Hydrophilicity characterization of Al₂O₃-coated MoS₂ particles by using thin layer wicking and sessile drop method, *Powder Technol.* 281 (2015) 83–90. doi:10.1016/j.powtec.2015.05.011.
- [43] C.-M. Chan, *Polymer Surface Modification and Characterization*, 1993.
- [44] G. Buckton, J.M. Newton, Assessment of the wettability of powders by use of compressed powder discs, *Powder Technol.* 46 (1986) 201–208. doi:10.1016/0032-5910(86)80027-4.
- [45] G. Buckton, Assessment of the wettability of pharmaceutical powders, *J. Adhes. Sci. Technol.* 7 (1993) 205–219. doi:10.1163/156856193X00664.
- [46] C.A. Prestidge, G. Tsatouhas, Wettability studies of morphine sulfate powders, *Int. J. Pharm.* 198 (2000) 201–212. doi:10.1016/S0378-5173(00)00341-0.
- [47] J. Dove, A comparison of two contact angle measurement methods and inverse gas chromatography to assess the surface energies of theophylline and caffeine, *Int. J. Pharm.* 138 (1996) 199–206. doi:10.1016/0378-5173(96)04535-8.
- [48] X. Pepin, S. Blanchon, G. Couarraze, A new approach for determination of powder wettability, *Int. J. Pharm.* 152 (1997) 1–5. doi:10.1016/S0378-5173(97)04868-0.
- [49] A. Chawla, G. Buckton, K.M.G. Taylor, J.M. Newton, M.C.R. Johnson, Wilhelmy plate

- contact angle data on powder compacts: considerations of plate perimeter, *Eur. J. Pharm. Sci.* 2 (1994) 253–258. doi:10.1016/0928-0987(94)90030-2.
- [50] M. de Meijer, S. Haemers, W. Cobben, H. Militz, Surface Energy Determinations of Wood: Comparison of Methods and Wood Species, *Langmuir*. 16 (2000) 9352–9359. doi:10.1021/la001080n.
- [51] J. Shang, M. Flury, J.B. Harsh, R.L. Zollars, Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids, *J. Colloid Interface Sci.* 328 (2008) 299–307. doi:10.1016/j.jcis.2008.09.039.
- [52] B. Neirinck, J. Van Deursen, O. Van der Biest, J. Vleugels, Wettability Assessment of Submicrometer Alumina Powder Using a Modified Washburn Method, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2515–2518. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03854.x.
- [53] E. Nowak, G. Combes, E.H. Stitt, A.W. Pacey, A comparison of contact angle measurement techniques applied to highly porous catalyst supports, *Powder Technol.* 233 (2013) 52–64. doi:10.1016/j.powtec.2012.08.032.
- [54] C.J. Van Oss, R.F. Giese, Z. Li, K. Murphy, J. Norris, M.K. Chaudhury, R.J. Good, Determination of contact angles and pore sizes of porous media by column and thin layer wicking, *J. Adhes. Sci. Technol.* 6 (1992) 413–428. doi:10.1163/156856192X00755.
- [55] X. Pepin, S. Blanchon, G. Couarraze, Powder dynamic contact angle data in the pharmaceutical industry, *Pharm. Sci. Technol. Today*. 2 (1999) 111–118. doi:10.1016/S1461-5347(99)00129-7.
- [56] S. Ecke, M. Preuss, H.-J. Butt, Microsphere tensiometry to measure advancing and receding contact angles on individual particles, *J. Adhes. Sci. Technol.* 13 (1999) 1181–1191. doi:10.1163/156856199X00866.
- [57] V. Puri, A.K. Dantuluri, M. Kumar, N. Karar, A.K. Bansal, Wettability and surface chemistry of crystalline and amorphous forms of a poorly water soluble drug., *Eur. J. Pharm. Sci.* 40 (2010) 84–93. doi:10.1016/j.ejps.2010.03.003.

- [58] L. Susana, F. Campaci, A.C. Santomaso, Wettability of mineral and metallic powders: Applicability and limitations of sessile drop method and Washburn's technique, *Powder Technol.* 226 (2012) 68–77. doi:10.1016/j.powtec.2012.04.016.
- [59] E. Nowak, P. Robbins, G. Combes, E.H. Stitt, A.W. Pacey, Measurements of contact angle between fine, non-porous particles with varying hydrophobicity and water and non-polar liquids of different viscosities, *Powder Technol.* 250 (2013) 21–32. doi:10.1016/j.powtec.2013.09.001.
- [60] T.V. Subrahmanyam, C.A. Prestidge, J. Ralston, Contact angle and surface analysis studies of sphalerite particles, *Miner. Eng.* 9 (1996) 727–741.
- [61] W. Duncan-Hewitt, R. Nisman, Investigation of the surface free energy of pharmaceutical materials from contact angle, sedimentation, and adhesion measurements, *J. Adhes. Sci. Technol.* 7 (1993) 263–283. doi:10.1163/156856193X00709.
- [62] T.H. Muster, C.A. Prestidge, Application of time-dependent sessile drop contact angles on compacts to characterise the surface energetics of sulfathiazole crystals, *Int. J. Pharm.* 234 (2002) 43–54. doi:10.1016/S0378-5173(01)00949-8.
- [63] T.H. Muster, C.A. Prestidge, Water adsorption kinetics and contact angles of pharmaceutical powders., *J. Pharm. Sci.* 94 (2005) 861–72. doi:10.1002/jps.20296.
- [64] C. Wang, M. Geramian, Q. Liu, D.G. Ivey, T.H. Etsell, Comparison of Different Methods To Determine the Surface Wettability of Fine Solids Isolated from Alberta Oil Sands, *Energy & Fuels.* 29 (2015) 3556–3565. doi:10.1021/ef502709r.
- [65] B.E. Guettler, C. Moresoli, L.C. Simon, Contact angle and surface energy analysis of soy materials subjected to potassium permanganate and autoclave treatment, *Ind. Crops Prod.* 50 (2013) 219–226. doi:10.1016/j.indcrop.2013.06.035.
- [66] E.-S. Ha, J. Ok, J. Noh, H.-Y. Jeong, G.-H. Choo, Y.-S. Jung, I.-H. Baek, J.-S. Kim, W. Cho, S.-J. Hwang, M.-S. Kim, Fabrication and evaluation of celecoxib microparticle surface modified by hydrophilic cellulose and surfactant., *Int. J. Biol. Macromol.* 72

- (2015) 1473–8. doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.09.063.
- [67] A. Sarkar, S. Mahapatra, Novel hydrophobic vaterite particles for oil removal and recovery, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 3808. doi:10.1039/c3ta14450j.
- [68] S. Oka, H. Emady, O. Kašpar, V. Tokárová, F. Muzzio, F. Štěpánek, R. Ramachandran, The effects of improper mixing and preferential wetting of active and excipient ingredients on content uniformity in high shear wet granulation, *Powder Technol.* 278 (2015) 266–277. doi:10.1016/j.powtec.2015.03.018.
- [69] P.M. Heertjes, N.W.F. Kossen, Measuring the contact angles of powder-liquid systems, *Powder Technol.* 1 (1967) 33–42. doi:10.1016/0032-5910(67)80006-8.
- [70] U. Teipel, I. Mikonsaari, Determining Contact Angles of Powders by Liquid Penetration, *Part. Part. Syst. Charact.* 21 (2004) 255–260. doi:10.1002/ppsc.200400931.
- [71] L. Ji, B. Shi, A novel method for determining surface free energy of powders using Washburn's equation without calculating capillary factor and contact angle, *Powder Technol.* 271 (2015) 88–92. doi:10.1016/j.powtec.2014.11.002.
- [72] H. Hunke, N. Soin, T. Shah, E. Kramer, A. Pascual, M. Karuna, E. Siores, Low-Pressure H₂, NH₃ Microwave Plasma Treatment of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Powders: Chemical, Thermal and Wettability Analysis, *Materials (Basel)*. 8 (2015) 2258–2275. doi:10.3390/ma8052258.
- [73] M. Thakker, V. Karde, D.O. Shah, P. Shukla, C. Ghoroi, Wettability measurement apparatus for porous material using the modified Washburn method, *Meas. Sci. Technol.* 24 (2013) 125902. doi:10.1088/0957-0233/24/12/125902.
- [74] M. Poleski, J. Luczak, R. Aranowski, C. Jungnickel, Wetting of surfaces with ionic liquids, *Fizykochem. Probl. Miner. - Physicochem. Probl. Miner. Process.* 49 (2012) 277–286. doi:10.5277/ppmp130125.
- [75] J.-C. Michel, Influence of Clay Addition on Physical Properties and Wettability of Peat-growing Media, *HortScience*. 44 (2009) 1694–1697.

<http://hortsci.ashspublications.org/content/44/6/1694.full> (accessed March 7, 2016).

- [76] C. Karagüzel, M.F. Can, E. Sönmez, M.S. Celik, Effect of electrolyte on surface free energy components of feldspar minerals using thin-layer wicking method., *J. Colloid Interface Sci.* 285 (2005) 192–200. doi:10.1016/j.jcis.2004.11.018.
- [77] H. Alloul, T. Roques-Carmes, T. Hamieh, A. Razafitianamaharavo, O. Barres, J. Toufaily, F. Villiéras, Effect of chemical modification on surface free energy components of Aerosil silica powders determined with capillary rise technique, *Powder Technol.* 246 (2013) 575–582. doi:10.1016/j.powtec.2013.06.016.
- [78] D. Diggins, J. Ralston, Particle Wettability by Equilibrium Capillary Pressure Measurements, *Coal Prep.* 13 (1993) 1–19. doi:10.1080/07349349308905118.
- [79] D. Diggins, L.G.J. Fokkink, J. Ralston, The wetting of angular quartz particles: Capillary pressure and contact angles, *Colloids and Surfaces.* 44 (1990) 299–313. doi:10.1016/0166-6622(90)80203-G.
- [80] C.A. Prestidge, J. Ralston, Contact Angle Studies of Galena Particles, *J. Colloid Interface Sci.* 172 (1995) 302–310. doi:10.1006/jcis.1995.1256.
- [81] S.M. Iveson, S. Holt, S. Biggs, Contact angle measurements of iron ore powders, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 166 (2000) 203–214. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775799004550> (accessed September 20, 2013).
- [82] N. Stevens, J. Ralston, R. Sedev, The uniform capillary model for packed beds and particle wettability., *J. Colloid Interface Sci.* 337 (2009) 162–9. doi:10.1016/j.jcis.2009.04.086.
- [83] A. Depalo, A. Santomaso C., Wetting dynamics and contact angles of powders studied through capillary rise experiments, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 436 (2013) 371–379.
- [84] L.L. Popovich, D.L. Feke, I. Manas-Zloczower, Influence of physical and interfacial characteristics on the wetting and spreading of fluids on powders, *Powder Technol.* 104

- (1999) 68–74. doi:10.1016/S0032-5910(99)00030-3.
- [85] C. Dahlberg, A. Millqvist-Fureby, M. Schuleit, Surface composition and contact angle relationships for differently prepared solid dispersions., *Eur. J. Pharm. Biopharm. Off. J. Arbeitsgemeinschaft Für Pharm. Verfahrenstechnik e.V.* 70 (2008) 478–85. doi:10.1016/j.ejpb.2008.05.026.
- [86] K.C. Link, E.-U. Schlünder, A new method for the characterisation of the wettability of powders, *Chem. Eng. Technol.* 19 (1996) 432–437. doi:10.1002/ceat.270190508.
- [87] X. Pepin, S. Blanchon, G. Couarraze, Powder dynamic contact angle measurements: Young contact angles and effectively wet perimeters, *Powder Technol.* 99 (1998) 264–271. doi:10.1016/S0032-5910(98)00123-5.
- [88] M. Preuss, H.-J. Butt, Direct measurement of forces between particles and bubbles, *Int. J. Miner. Process.* 56 (1999) 99–115. doi:10.1016/S0301-7516(98)00044-1.
- [89] M. Lazghab, K. Saleh, I. Pezron, P. Guigon, L. Komunjer, Wettability assessment of finely divided solids, *Powder Technol.* 157 (2005) 79–91. doi:10.1016/j.powtec.2005.05.014.
- [90] T.V. Subrahmanyam, C.A. Prestidge, J. Ralston, Contact angle and surface analysis studies of sphalerite particles, *Miner. Eng.* 9 (1996) 727–741. doi:10.1016/0892-6875(96)00064-7.
- [91] I. Tanaka, M. Koishi, K. Shinohara, Evaluation of the wettability of spherical cement particle surfaces using penetration rate method, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 1161–1168. doi:10.1016/S0008-8846(02)00758-5.
- [92] J.M. Bell, F.K. Cameron, The Flow of Liquids through Capillary Spaces, *J. Phys. Chem.* 10 (1905) 658–674. doi:10.1021/j150080a005.
- [93] M. Stange, M.E. Dreyer, H.J. Rath, Capillary driven flow in circular cylindrical tubes, *Phys. Fluids.* 15 (2003) 2587–2601. doi:10.1063/1.1596913.
- [94] R. Lucas, Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten, *Kolloid-*

Zeitschrift. 23 (1918) 15–22. doi:10.1007/BF01461107.

- [95] E.W. Washburn, The dynamics of capillary flow, *Phys. Rev.* 17 (1921) 273–283.
- [96] E.W. Washburn, The Dynamics of Capillary Flow, *Phys. Rev.* 17 (1921) 273–283. doi:10.1103/PhysRev.17.273.
- [97] V.H. Chhasatia, A.S. Joshi, Y. Sun, Effect of relative humidity on contact angle and particle deposition morphology of an evaporating colloidal drop, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010). doi:10.1063/1.3525167.
- [98] L. Hołysz, M. Mirosław, K. Terpiłowski, A. Szczeń, Influence of relative humidity on the wettability of silicon wafer surfaces, *Ann. UMCS, Chem.* 63 (2008) 223–239. doi:10.2478/v10063-009-0011-5.
- [99] J. Bachmann, M. Deurer, G. Arye, Modeling Water Movement in Heterogeneous Water-Repellent Soil: 1. Development of a Contact Angle–Dependent Water-Retention Model, *Vadose Zo. J.* 6 (2007) 436. doi:10.2136/vzj2006.0060.
- [100] L. Galet, S. Patry, J. Dodds, Determination of the wettability of powders by the Washburn capillary rise method with bed preparation by a centrifugal packing technique., *J. Colloid Interface Sci.* 346 (2010) 470–5. doi:10.1016/j.jcis.2010.02.051.
- [101] L. Cao, H.-H. Hu, D. Gao, Design and fabrication of micro-textures for inducing a superhydrophobic behavior on hydrophilic materials., *Langmuir.* 23 (2007) 4310–4. doi:10.1021/la063572r.
- [102] W. Wang, A. Gupta, Investigation of the Effect of Temperature and Pressure on Wettability Using Modified Pendant Drop Method, in: *Proc. SPE Annu. Tech. Conf. Exhib.*, Society of Petroleum Engineers, 1995. doi:10.2118/30544-MS.
- [103] A. Alghunaim, B. Zhang Newby, Influence of tube wettability on water contact angle of powders determined by capillary rise, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 492 (2016) 79–87. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.12.010.

- [104] A. Siebold, M. Nardin, J. Schultz, A. Walliser, M. Oppliger, Effect of dynamic contact angle on capillary rise phenomena, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 161 (2000) 81–87. doi:10.1016/S0927-7757(99)00327-1.
- [105] G.P. Matthews, C.W. Watts, D.S. Powlson, J.C. Price, W.R. Whalley, Wetting of agricultural soil measured by a simplified capillary rise technique, *Eur. J. Soil Sci.* 59 (2008) 817–823. doi:10.1111/j.1365-2389.2008.01039.x.
- [106] L. Labajos-Broncano, J.A. Antequera-Barroso, M.L. González-Martín, J.M. Bruque, On the constancy of the free energy reduction caused by imbibition in porous media, *Powder Technol.* 148 (2004) 48–52. doi:10.1016/j.powtec.2004.09.020.
- [107] J. Carlos Ramírez-Flores, J. Bachmann, Analyzing capillary-rise method settings for contact-angle determination of granular media §, *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 176 (2013) 19–16. doi:10.1002/jpln.201100431.
- [108] T. Dang-Vu, J. Hupka, Characterization of porous materials by capillary rise method, *Physicochem. Probl. Miner. Process. Vol. 39* (2005) 47–65. <http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-BAT1-0012-0004> (accessed March 8, 2016).
- [109] B. Neirinck, D. Soccol, J. Fransaer, O. Van der Biest, J. Vleugels, Influence of short chain organic acids and bases on the wetting properties and surface energy of submicrometer ceramic powders., *J. Colloid Interface Sci.* 348 (2010) 654–60. doi:10.1016/j.jcis.2010.05.009.
- [110] A. Siebold, A. Walliser, M. Nardin, M. Oppliger, J. Schultz, Capillary Rise for Thermodynamic Characterization of Solid Particle Surface, *J. Colloid Interface Sci.* 186 (1997) 60–70. doi:10.1006/jcis.1996.4640.
- [111] L. Labajos-Broncano, M. González-Martín, J. Bruque, C. González-García, B. Jańczuk, On the Use of Washburn’s Equation in the Analysis of Weight-Time Measurements Obtained from Imbibition Experiments., *J. Colloid Interface Sci.* 219 (1999) 275–281. doi:10.1006/jcis.1999.6492.

- [112] N.W.F. Kossen, P.M. Heertjes, The determination of the contact angle for systems with a powder, *Chem. Eng. Sci.* 20 (1965) 593–599. doi:10.1016/0009-2509(65)80025-2.
- [113] J. KIESVAARA, J. YLIRUUSI, The use of the Washburn method in determining the contact angles of lactose powder, *Int. J. Pharm.* 92 (1993) 81–88. doi:10.1016/0378-5173(93)90266-I.
- [114] M.V. Hammes, A.H. Englert, C.P.Z. Noreña, N.S.M. Cardozo, Effect of water activity and gaseous phase relative humidity on microcrystalline cellulose water contact angle measured by the Washburn technique, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 500 (2016) 118–126. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.04.018.
- [115] Q. Wang, E.R. Graber, R. Wallach, Synergistic effects of geometry, inertia, and dynamic contact angle on wetting and dewetting of capillaries of varying cross sections., *J. Colloid Interface Sci.* 396 (2013) 270–7. doi:10.1016/j.jcis.2013.01.022.
- [116] A.D. Salman, M. Hounslow, E. Dumoulin, Fluidized bed agglomeration of skim milk powder: Analysis of sampling for the follow-up of agglomerate growth, *Powder Technol.* 238 (2013) 161–168.
- [117] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [118] AOAC, Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Washington, DC., 1980.
- [119] C. Van den Berg, Development of B.E.T. like models for sorption of water of foods, theory and relevance, in: D. Simatos, J.L. Multon (Eds.), *Prop. Water Foods*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1985: pp. 119–135. doi:10.1007/978-94-009-5103-7.
- [120] S.I. Martinez-Montegudo, F. Salas-Fierro, Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of mexican mennonite-style cheese., *J. Food Sci. Technol.* 51 (2014) 2393–403. doi:10.1007/s13197-012-0765-1.
- [121] E.J. Quirijns, A.J. van Boxtel, W.K. van Loon, G. van Straten, Sorption isotherms, GAB

- parameters and isosteric heat of sorption, *J. Sci. Food Agric.* 85 (2005) 1805–1814. doi:10.1002/jsfa.2140.
- [122] C. Carvalho Lago, C.P.Z. Noreña, Thermodynamic analysis of sorption isotherms of dehydrated yacon (*Smallanthus sonchifolius*) bagasse, *Food Biosci.* 12 (2015) 26–33. doi:10.1016/j.fbio.2015.07.001.
- [123] B. Bhandari, I. Bareyre, Estimation of crystalline phase present in the glucose crystal–solution mixture by water activity measurement, *LWT - Food Sci. Technol.* 36 (2003) 729–733. doi:10.1016/S0023-6438(03)00086-0.
- [124] J. Ulrich, T. Stelzer, John W. Mullin, J.W. Mullin, Crystallization, *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* (2001) 1–63. doi:10.1002/0471238961.0318251918152119.a01.pub3.
- [125] B. Bhash, B. Isabelle, Estimation of crystalline phase present in the glucose crystal–solution mixture by water activity measurement, *Leb. + Technol.* 36 (2003) 729–733. doi:10.1016/S0023-6438(03)00086-0.
- [126] AOAC, Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL (15th Ed), Washington, MD, USA (1990) Official Method 950.28, n.d.
- [127] J. Klomfar, M. Součková, J. Pátek, Buoyancy density measurements for 1-alkyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with tetrafluoroborate anion, *Fluid Phase Equilib.* 282 (2009) 31–37. doi:10.1016/j.fluid.2009.04.021.
- [128] J. Klomfar, M. Součková, J. Pátek, Surface Tension Measurements for Four 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids with Hexafluorophosphate Anion, *J. Chem. Eng. Data.* 54 (2009) 1389–1394. doi:10.1021/je800895q.
- [129] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL., 2005.
- [130] R.B. Bird Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., *Transport Phenomena*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Nova Jersey, 2006. doi:10.1007/s007690000247.
- [131] M. Landín, R. Martínez-Pacheco, J.L. Gómez-Amoza, C. Souto, A. Concheiro, R.C.

- Rowe, Effect of country of origin on the properties of microcrystalline cellulose, *Int. J. Pharm.* 91 (1993) 123–131. doi:10.1016/0378-5173(93)90331-9.
- [132] A.P. Mathew, K. Oksman, M. Sain, Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC), *J. Appl. Polym. Sci.* 97 (2005) 2014–2025. doi:10.1002/app.21779.
- [133] G.E. Amidon, M.E. Houghton, The Effect of Moisture on the Mechanical and Powder Flow Properties of Microcrystalline Cellulose, *Pharm. Res.* 12 (n.d.) 923–929. doi:10.1023/A:1016233725612.
- [134] K. Kachrimanis, M.F. Noisternig, U.J. Griesser, S. Malamataris, Dynamic moisture sorption and desorption of standard and silicified microcrystalline cellulose., *Eur. J. Pharm. Biopharm. Off. J. Arbeitsgemeinschaft Für Pharm. Verfahrenstechnik e.V.* 64 (2006) 307–15. doi:10.1016/j.ejpb.2006.05.019.
- [135] F. Khan, N. Pilpel, An investigation of moisture sorption in microcrystalline cellulose using sorption isotherms and dielectric response, *Powder Technol.* 50 (1987) 237–241. doi:10.1016/0032-5910(87)80069-4.
- [136] A. Crouter, L. Briens, The effect of moisture on the flowability of pharmaceutical excipients., *AAPS PharmSciTech.* 15 (2014) 65–74. doi:10.1208/s12249-013-0036-0.
- [137] P. Chassin, C. Jounay, H. Quiquampoix, Measurement of the surface free energy of calcium-montmorillonite, *CLAY MINER. Clay Miner.* (1986). http://www.minersoc.org/pages/Archive-CM/Volume_21/21-5-899.pdf (accessed February 4, 2015).
- [138] H. Takasaki, E. Yonemochi, M. Ito, K. Wada, K. Terada, The effect of water activity on granule characteristics and tablet properties produced by moisture activated dry granulation (MADG), *Powder Technol.* 294 (2016) 113–118. doi:10.1016/j.powtec.2016.02.013.
- [139] M. Baharoğlu, G. Nemli, B. Sarı, S. Bardak, N. Ayrılmış, The influence of moisture

- content of raw material on the physical and mechanical properties, surface roughness, wettability, and formaldehyde emission of particleboard composite, *Compos. Part B Eng.* 43 (2012) 2448–2451. doi:10.1016/j.compositesb.2011.10.020.
- [140] N. Tatsuo, M. Shinichiro, A. Shingho, K. Yuji, Flow observations and mass transfer characteristics in symmetrical wavy-walled channels at moderate Reynolds numbers for steady flow, *Int. J. Heat Mass Transf.* 33 (1990) 835–845. doi:10.1016/0017-9310(90)90067-5.
- [141] M. Alava, M. Dubé, M. Rost, Imbibition in Disordered Media, *Adv. Phys.* 53 (2004) 83–175.
- [142] D. Kwok, A. Neumann, Contact angle interpretation in terms of solid surface tension, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 161 (2000) 31–48. doi:10.1016/S0927-7757(99)00323-4.

Apêndice I – Resumo da resolução matemática para obtenção da equação DM-Washburn

$$EO. 4.7 \rightarrow \frac{\partial U_z}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\eta}{\rho} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) \right]$$

$$\left. \begin{aligned} \text{Perfil parabolico} = u_z = \frac{\Delta P}{4 \rho g} \left(1 - \frac{r^2}{R_0^2} \right) \\ -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial \chi \cos \theta}{\rho \cdot R_0 \cdot h} - g \end{aligned} \right\}$$

$$\frac{\partial \left[\frac{\Delta P}{4 \rho g} \left(1 - \frac{r^2}{R_0^2} \right) \right]}{\partial t} = \frac{\partial \chi \cos \theta}{\rho \cdot R_0 \cdot h} - g + \frac{\eta}{\rho} \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\Delta P}{4 \rho g} \left(1 - \frac{r^2}{R_0^2} \right) \right] \right]$$

Resolvendo as derivadas e integrando sobre o volume de líquido no capilar ($\rho, \eta, \chi = \text{constantes}$)

$$\int \rho(r, z, t) \cdot dV = 8\pi \int_0^h \int_0^{R_{zt}} \rho(r, z, t) \cdot r \cdot dr \cdot dz$$

$$\frac{d \left(\rho \int_0^h R_{zt}^2 \cdot dz \right)}{dt} = \left(\frac{\partial \chi \cos \theta}{\rho \cdot R_0 \cdot h} - g \right) \int_0^h R_{zt}^2 \cdot dz - \frac{8 \eta \rho \cdot h}{\rho}$$

$$\left. \begin{aligned} \text{obs} \Rightarrow \int_{z(t)=0}^{z(t)=h} \frac{dF}{dt} \cdot dz = \frac{d}{dt} \int_0^h F \cdot dz - F(h, t) \cdot \frac{dh}{dt} + F(0, t) \cdot \frac{dh}{dt} \\ C_{zh} = \int_0^h R_{zt}^2 \cdot dz \quad \text{e} \quad R_{zt} = R_0 + \frac{h-z}{h} \cdot \chi \sin \theta \cdot t \end{aligned} \right\}$$

Substituindo as equações e resolvendo os cálculos, temos:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dh^2}{dt^2} + \left(\frac{8 \eta h}{\rho C_{zh}} + \frac{1}{C_{zh}} \frac{\partial C_{zh}}{\partial t} \right) \frac{dh}{dt} - \frac{\partial \chi \cos \theta}{\rho \cdot R_0 \cdot h} + g = 0 \\ C_{zh} = \int_0^h \left(R_0 + \frac{h-z}{h} \cdot \chi \sin \theta \cdot t \right)^2 \cdot dz \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} EO. 4.8 \\ DM-Washburn \end{array}$$