

ANA CRISTINA DE SOUZA

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE SUSPENSÕES DE CRISTAIS
DE SACAROSE EM SOLUÇÕES AQUOSAS SATURADAS DE
SACAROSE**

São José do Rio Preto – SP

2007

ANA CRISTINA DE SOUZA

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE SUSPENSÕES DE CRISTAIS
DE SACAROSE EM SOLUÇÕES AQUOSAS SATURADAS DE
SACAROSE**

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Campus de São José de Rio Preto, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos (Área de concentração: Engenharia de Alimentos).

Orientadora: Profa. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis

São José do Rio Preto – SP

2007

ANA CRISTINA DE SOUZA

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE SUSPENSÕES DE CRISTAIS
DE SACAROSE EM SOLUÇÕES AQUOSAS SATURADAS DE
SACAROSE**

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Campus de São José de Rio Preto, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos (Área de concentração: Engenharia de Alimentos).

COMISSÃO EXAMINADORA

Profa. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis
(Presidente / Orientadora - DETA/UNESP)

Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer
(2º Examinador – FAZU/UBERABA)

Profa. Dra. Maria Aparecida Mauro
(3º Examinador – DETA/IBILCE/UNESP)

Prof. Dr. Luís Antonio Minim
(4º Examinador – DTA/UFV)

Prof. Dr. João Cláudio Thoméo
(5º Examinador – DETA/IBILCE/UNESP)

São José do Rio Preto, de Fevereiro de 2007.

DADOS CURRICULARES

ANA CRISTINA DE SOUZA

- NASCIMENTO** 24/02/1980 – Descalvado – SP
- FILIAÇÃO** Idemar Bueno de Souza
Rita Aparecida Messina de Souza
- 2000 a 2004** Curso de Graduação em Engenharia de Alimentos – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da UNESP, Campus de São José do Rio Preto – SP
- 2005 a 2007** Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, nível Mestrado, no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da UNESP, Campus de São José do Rio Preto – SP.

Aos meus pais Rita e Idemar que sempre almejaram, se esforçaram e se orgulharam com o crescimento de seus filhos.

AGRADECIMENTOS

Em especial à Prof. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis pela dedicação, confiança, carinho e orientação durante os quatro anos em que trabalhamos juntas.

Ao Prof. Dr. Javier Telis-Romero pelos ensinamentos e pelas valiosas sugestões durante todo o trabalho.

Aos Profs. Dr. João Cláudio Thoméo e Dra. Maria Aparecida Mauro pelas correções e sugestões apresentadas durante a qualificação deste trabalho.

Aos Profs. Dr. José Roberto Delalibera Finzer e Dra. Maria Aparecida Mauro que muito gentilmente aceitaram fazer parte da banca examinadora.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” e ao Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA) da UNESP – Campus de São José do Rio Preto, por me permitir cursar a graduação e a pós-graduação nesta tão honrosa instituição e obter este título.

Aos professores da graduação e da pós-graduação pela orientação na trajetória do meu crescimento profissional e que, com paciência, me possibilitaram a visão de novos horizontes.

Aos Técnicos Newton, Jesuíno, Ginaldo e Luís e à Secretária Sueli, pela convivência e ajuda durante esses anos.

Aos colegas de laboratório, pela disposição em compartilhar informações, pelo incentivo, apoio e também pelos momentos de descontração.

Aos amigos de pós-graduação, em especial, Carol, Thaís, Ellen, Grazielle e Kléber, que estiveram comigo desde os tempos de faculdade, pela amizade gratificante. Sem vocês, meu curso de pós-graduação não teria sido o mesmo.

Às amigas de graduação que, mesmo estando longe, sempre me apoiaram e me incentivaram na conquista de mais um objetivo.

À FAPESP, processo nº 04/12620-4, pelo apoio financeiro.

Ao Fabio, por todo carinho, dedicação e companheirismo durante todos esses anos juntos.

Aos meus irmãos, Lara e Matheus, por todos os momentos que passamos juntos e pelos laços eternos que nos unem.

Aos meus pais que não mediram esforços em toda minha formação acadêmica, mais uma vez, muito obrigada.

A todos da minha família que sempre vibraram e me incentivaram com as minhas conquistas.

A todos, que direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho e que, nos momentos mais difíceis de minha vida, reforçaram com palavras de incentivo e me cercaram de atenção e carinho, ajudando a transpor todos os obstáculos. Muito obrigada!

Você pode sonhar, criar e construir a idéia mais maravilhosa do mundo, mas são necessárias pessoas para fazer o sonho virar realidade.

WALT DISNEY

RESUMO

O comportamento reológico de suspensões de cristais de sacarose em soluções aquosas saturadas de sacarose foi avaliado usando um reômetro acoplado a um agitador, mais conhecido como reômetro de turbina. Foram analisadas suspensões formadas por soluções aquosas saturadas de sacarose a diferentes temperaturas (e, portanto, com diferentes concentrações de sacarose), às quais foram adicionadas diferentes frações de cristais de sacarose de tamanho conhecido. As frações de cristais de sacarose usadas na composição das suspensões foram separadas, através de peneiramento, a partir de três diferentes tipos de açúcares comerciais: açúcar granulado, refinado e de confeitaria. As soluções aquosas saturadas de sacarose, consideradas como meio dispersante das suspensões, foram caracterizadas reologicamente utilizando-se um reômetro rotacional de cilindros concêntricos. Todas as soluções analisadas apresentaram comportamento Newtoniano nas faixas de concentração e temperatura avaliadas. Já as suspensões de cristais de sacarose em soluções aquosas saturadas de sacarose foram avaliadas reologicamente com o auxílio do reômetro de turbina, o qual foi montado na base do reômetro rotacional de cilindros concêntricos e cujo agitador foi acoplado ao eixo originalmente destinado ao cilindro interno. O agitador usado no equipamento foi do tipo âncora e teve suas constantes determinadas através de metodologia específica. As suspensões analisadas também apresentaram comportamento reológico do tipo Newtoniano. Os resultados obtidos foram utilizados para a obtenção de modelos relacionando a viscosidade das suspensões à fração das partículas cristalinas presentes no sistema, bem como às características reológicas do meio líquido.

ABSTRACT

Rheological properties of suspensions of sucrose crystals in saturated sucrose aqueous solutions were investigated using a rheometer coupled to an agitator, also known as mixer-type rheometer. Suspensions formed by saturated solutions were analyzed at different temperatures (and, therefore, at different sucrose concentrations), and with different added fractions of sucrose crystals of known size. Three different types of commercial sugars (granulated, refined, and confectioner) were sieved in order to obtain fractions of sucrose crystals of different sizes. Saturated sucrose aqueous solutions, considered as a suspension dispersant mean, were rheologically characterized using a concentric cylinders rheometer. In the studied ranges of concentration and temperature, all analyzed solutions showed Newtonian behavior. The crystals suspensions in saturated sucrose aqueous solutions were rheologically evaluated by using the mixer-type rheometer, which was coupled to the concentric cylinders rheometer. The impeller was an anchor type agitator and had their constants determined by means of a specific methodology. The analyzed suspensions also showed Newtonian behavior. The experimental results were used to obtain mathematical models relating the suspensions viscosity to the dispersant liquid phase viscosity and to the volumetric fraction of crystals.

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 2.1 - Solubilidade da sacarose em água.....	26
Figura 2.2 - Instrumentos reológicos divididos em duas categorias: tipo rotacional e tubular.....	33
Figura 2.3 - Reômetro rotacional de cilindros concêntricos: a) vista lateral; b) vista superior.....	35
Figura 3.1 - Reômetro rotacional de cilindros concêntricos.....	46
Figura 3.2 - Reômetro de agitação.....	50
Figura 3.3 - Desenho esquemático do vaso e do agitador usados no reômetro de agitação.....	50
Figura 4.1 - Micrografia de luz polarizada do açúcar refinado comercial (foto de Astolfi Filho, 2003).....	56
Figura 4.2 - Micrografia de luz polarizada do açúcar de confeitoiro.....	56
Figura 4.3 - Curva tensão-deformação para o etilenoglicol a 30°C.....	57
Figura 4.4 - Curva tensão-deformação para a glicerina a 30°C.....	58
Figura 4.5 - Curvas tensão-deformação para as soluções saturadas de sacarose na faixa de temperatura de 0 a 65°C.....	59

Figura 4.6 -	Comparação dos dados experimentais de viscosidade das soluções saturadas de sacarose com os dados tabelados (REISER et al., 1995).....	61
Figura 4.7 -	Ajuste do modelo de Arrhenius dado pela equação (2.6) às viscosidades das soluções saturadas de sacarose.....	62
Figura 4.8 -	Curva $\log_{10}(P/K.d^3.N^{(n+1)})$ versus $(1-n)$ utilizada na determinação da constante de proporcionalidade (κ').....	65
Figura 4.9 -	Viscosidades relativas das suspensões de cristais em soluções saturadas de sacarose a 20°C em função das frações volumétricas de cristais adicionadas às soluções.	67
Figura 4.10 -	Viscosidades relativas das suspensões de cristais em soluções saturadas de sacarose a 40°C em função das frações volumétricas de cristais adicionadas às soluções.	67
Figura 4.11 -	Viscosidades relativas das suspensões de cristais em soluções saturadas de sacarose a 50°C em função das frações volumétricas de cristais adicionadas às soluções.	68
Figura 4.12 -	Curvas das viscosidades relativas das suspensões de cristais a 20°C em função dos diâmetros dos cristais.....	70
Figura 4.13 -	Curvas das viscosidades relativas das suspensões de cristais a 40°C em função dos diâmetros dos cristais.....	70
Figura 4.14 -	Curvas das viscosidades relativas das suspensões de cristais a 50°C em função dos diâmetros dos cristais.....	71

Figura 4.15 -	Curvas das viscosidades relativas das suspensões de cristais de sacarose com diâmetro de 1,3 mm em função da temperatura.....	72
Figura 4.16 -	Curvas das viscosidades relativas das suspensões de cristais de sacarose com diâmetro de 0,65 mm em função da temperatura.....	72
Figura 4.17 -	Curvas das viscosidades relativas das suspensões de cristais de sacarose com diâmetro de 0,385 mm em função da temperatura.....	73
Figura 4.18 -	Curvas das viscosidades relativas das suspensões de cristais de sacarose com diâmetro de 0,163mm em função da temperatura.....	73
Figura 4.19 -	Viscosidade relativa em função da fração volumétrica de sólidos das suspensões de cristais de sacarose de diferentes diâmetros em soluções aquosas saturadas de sacarose nas temperaturas de 20, 40 e 50°C.....	74
Figura 4.20 -	Ajuste dos modelos de Einstein, Bacinskij e Happel aos valores experimentais.....	75
Figura 4.21 -	Ajuste dos modelos de Krieger-Dougherty, de Metzner e de Brinckman aos valores experimentais.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela		Página
Tabela 2.1 -	Solubilidade da sacarose em água.....	25
Tabela 3.1 -	Ensaio realizado de acordo com o planejamento experimental adotado.....	53
Tabela 4.1 -	Densidades médias das soluções saturadas de sacarose.	62
Tabela 4.2 -	Densidades médias dos cristais de sacarose.....	64
Tabela 4.3 -	Parâmetros reológicos das soluções de CMC a 25°C.....	64

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo		Unidade
A	Constante do agitador	(-)
a	Parâmetro de ajuste da equação (2.33)	(-)
a ₁	Parâmetro de ajuste da equação (2.9)	(-)
a ₂	Parâmetro de ajuste da equação (2.10)	(-)
B	Parâmetro de ajuste do modelo de Metzner	(-)
b	Parâmetro de ajuste da equação (2.33)	(-)
C	Concentração de sólidos solúveis	(-)
C*	Concentração de saturação	(-)
C'*	Concentração de saturação	(-)
c	Parâmetro de ajuste da equação (2.33)	(-)
c ₁	Constante universal (c ₁ = 17,44) da equação (2.8)	(-)
c ₂	Constante universal (c ₂ = 51,60°C) da equação (2.8)	[T]
D	Diâmetro do vaso do reômetro de turbina	[L]
d	Diâmetro do agitador	[L]
E _a	Energia de ativação	[H.mol ⁻¹ .T ⁻¹]
h	Altura do cilindro interno	[L]
K	Índice de consistência	[F.T ⁿ]
L _p	Diâmetro médio de partícula	[L]
M _T	Torque	[F.L]
N	Velocidade rotacional	[T ⁻¹]
n	Índice de comportamento do fluido	(-)
n*	Número de pontos empregados pelo modelo	(-)

P	Potência	[H. T ⁻¹]
Po	Número de potência	(-)
R	Constante universal dos gases (R = 8314,3 J/kmol.K)	[H.M ⁻¹ .T ⁻¹]
R _i	Raio do cilindro interno	[L]
R _e	Raio do cilindro externo	[L]
Re	Número de Reynolds	(-)
RMS	Raízes das médias dos quadrados dos desvios	(-)
r	Qualquer posição no fluido	[L]
T	Temperatura	[T]
T ₀	Temperatura de referência	[T]
V	Volume específico	[L ³ .M ⁻¹]
w	Fração mássica de soluto	(-)
x	Fração molar de soluto	(-)
φ	Fração volumétrica de sólidos	(-)
φ _m	Máxima fração volumétrica de empacotamento	(-)
φ _{m0}	Máxima fração volumétrica de empacotamento em taxa de deformação zero	(-)
γ̇	Taxa de deformação	[T ⁻¹]
γ̇ _{av}	Taxa de deformação média	[T ⁻¹]
η	Viscosidade do fluido	[F.L ⁻² .T]
η _a	Viscosidade aparente	[F.L ⁻² .T]
η ₀	Viscosidade do fluido na temperatura de referência T ₀	[F.L ⁻² .T]
η _r	Viscosidade relativa	(-)
η _s	Viscosidade da fase contínua	[F.L ⁻² .T]

η_{∞}	Parâmetro de ajuste da equação (2.6)	[F.L ⁻² .T]
η_1	Parâmetro de ajuste da equação (2.9)	[F.L ⁻² .T]
η_2	Parâmetro de ajuste da equação (2.10)	[F.L ⁻² .T]
η_{obs}	Valor observado experimentalmente	(-)
η_{pred}	Valor predito pelo modelo empregado	(-)
[η]	Viscosidade intrínseca	(-)
κ'	Constante de proporcionalidade do agitador	(-)
ρ	Densidade do fluido	[M.L ⁻³]
Ω	Velocidade angular de rotação do cilindro	[L.T ⁻¹]
σ	Tensão de cisalhamento	[F.L ⁻²]
σ_i	Tensão de cisalhamento no cilindro interno	[F.L ⁻²]

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Sacarose.....	23
2.2 Soluções saturadas de sacarose.....	24
2.3 Reologia de fluidos alimentícios	26
2.3.1 Influência da temperatura sobre o comportamento reológico dos líquidos.....	28
2.3.2 Influência da concentração de sólidos solúveis sobre o comportamento reológico dos líquidos.....	30
2.4 Equipamentos para medida dos parâmetros reológicos.....	31
2.5 Cálculo das tensões de cisalhamento e taxas de deformação.....	34
2.6 Reômetro de agitação.....	35
2.7 Comportamento reológico de sistemas bifásicos.....	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1 Materiais.....	44
3.2 Preparo das soluções saturadas de sacarose.....	44
3.3 Medidas de viscosidade das soluções saturadas de sacarose.....	45
3.4 Calibração do reômetro rotacional de cilindros concêntricos.....	47
3.5 Obtenção dos cristais por peneiramento.....	47
3.6 Determinação das densidades das soluções saturadas de sacarose e dos cristais de sacarose.....	48
3.7 Montagem do reômetro de agitação.....	49
3.8 Obtenção da constante de proporcionalidade do agitador.....	51
3.9 Preparo das suspensões de cristais de sacarose em soluções aquosas saturadas de sacarose.....	52

3.10 Determinação das viscosidades das suspensões de cristais de sacarose em soluções aquosas saturadas de sacarose.....	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1 Caracterização dos açúcares.....	55
4.2 Calibração do reômetro rotacional de cilindros concêntricos.....	57
4.3 Viscosidades das soluções aquosas saturadas de sacarose.....	58
4.4 Densidades das soluções aquosas saturadas de sacarose e dos cristais de sacarose.....	62
4.5 Obtenção da constante de proporcionalidade do agitador.....	64
4.6 Viscosidades das suspensões de cristais de sacarose em soluções aquosas saturadas de sacarose.....	66
4.7 Modelamento dos dados experimentais.....	73
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
5.1 Conclusões.....	79
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	80
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81
APÊNDICE A – Viscosidades médias das soluções saturadas de sacarose.....	88
APÊNDICE B – Dados das soluções aquosas de carboximetilcelulose (CMC) para a determinação das constantes κ' e A.....	89
APÊNDICE C – Viscosidades relativas das suspensões de cristais de sacarose em soluções aquosas saturadas de sacarose.....	90
Apêndice C.1 – Viscosidades das suspensões a 20°C.....	90
Apêndice C.2 – Viscosidades das suspensões a 40°C.....	91
Apêndice C.3 – Viscosidades das suspensões a 50°C.....	92
Apêndice C.4 – Viscosidades das suspensões a 60°C.....	93

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O processamento de alimentos usualmente envolve alterações significativas na reologia dos produtos, as quais são intimamente relacionadas à sua estrutura e qualidade. Para acompanhar a evolução de tais alterações seria desejável um melhor entendimento do que acontece dentro da unidade de processamento. Porém muitas vezes existem dificuldades para a realização de medidas no interior do equipamento ou mesmo na obtenção de amostras para análises “off-line”.

O acompanhamento reológico de sistemas dinâmicos é possível pela utilização dos chamados “reômetros de agitação”, isto é, agitadores instalados em reômetros. Com a ajuda de alguns acessórios específicos, é possível impor algumas condições de processo similares às encontradas na realidade e obter informações reológicas em tempo real durante o processamento (CHOPLIN et al., 2002).

Essa ferramenta experimental pode ser útil a uma ampla variedade de aplicações onde haja interesse de investigar modificações reológicas do sistema sob condições controladas. No processamento de alimentos, esse é o caso, por exemplo, de situações onde ocorre a dispersão de uma fase em outra, como na emulsificação ou aeração, ou onde ocorrem alterações físicas e/ou químicas, como gelificação, transições de fase e fermentações, por exemplo.

Os processos de cristalização enquadram-se nas situações descritas acima. A nucleação e o crescimento dos cristais alteram significativamente as propriedades reológicas do sistema que, quando medidas ao longo do processo, possibilitam a determinação da velocidade do processamento em função das condições operacionais.

De acordo com Van Hook (1952), a viscosidade não é o fator importante na taxa de cristalização absoluta da sacarose, mas é importante do ponto de vista do trabalho nos cristalizadores, devido à sua influência na taxa de

transferência de calor, e seu marcante efeito na circulação e então na distribuição uniforme dos cristais no meio, evitando estagnação da massa.

O fator dominante na tecnologia do cristalizador é a viscosidade, que estabelece as condições limitantes de trabalho no processamento e no equipamento. Os parâmetros principais que podem ser controlados, para manter a viscosidade dentro de uma faixa aceitável, são o teor de sólidos solúveis e a temperatura.

A viscosidade também influencia consideravelmente a centrifugação das massas cozidas, sendo responsável pela maior ou menor separação dos méis nesta etapa de processo, além de modificar a capacidade das centrifugas. O conhecimento da viscosidade permite o dimensionamento de tubulações, bombas e inclusive o cálculo do torque necessário para os cristalizadores, evitando o super dimensionamento de equipamentos.

Entretanto, para que as medidas reológicas obtidas ao longo de um processo de cristalização possam ser utilizadas como indicadores das taxas de cristalização ou das taxas de crescimento de cristais, é preciso dispor de dados e/ou modelos que expressem a dependência da viscosidade em função da fração volumétrica de partículas cristalinas presentes no sistema.

Soluções de açúcares em diversas condições de concentração e temperatura podem ser encontradas em inúmeros processos de transformação de alimentos, além de servirem de base para a formulação de um grande número de produtos ou ingredientes alimentícios. As soluções de açúcares também desempenham um papel importante nos processos biológicos, uma vez que é de amplo conhecimento que os açúcares ajudam a estabilizar as macromoléculas de importância biológica, havendo indícios experimentais de que essa ação é resultado de interações diretas desses solutos com a água e/ou através da alteração da estrutura das moléculas da água (BAI e YAN, 2003).

Em qualquer uma das classes de aplicação das soluções de açúcares, existe grande interesse na avaliação do seu comportamento reológico, o qual se constitui numa importante propriedade de avaliação de soluções e suspensões. É comumente usado para descrever propriedades e características dos alimentos, podendo traduzir-se em um método útil no prognóstico da textura dos alimentos. Há que se destacar, ainda, que a viscosidade de um fluido é fundamental na caracterização de seu escoamento, bem como na modelagem dos processos de

transferência de calor e massa envolvidos em diversas operações unitárias empregadas na indústria alimentícia.

As pesquisas atuais estão mais voltadas para a avaliação do comportamento reológico de suspensões de nanopartículas, onde se avaliam a influência da fração volumétrica de sólidos na viscosidade da suspensão e o ajuste de modelos aos dados obtidos experimentalmente. Também é notável que existe uma tendência de se trabalhar com partículas esféricas, principalmente as partículas carregadas eletricamente, onde as propriedades elétricas e as forças de repulsão / atração entre partículas podem ser avaliadas.

Apesar de existirem muitos trabalhos publicados relacionados ao estudo de suspensões, nota-se que ainda existe uma deficiência no que se refere ao estudo de suspensões com partículas não-esféricas e de tamanhos maiores que alguns micra. Visando explorar mais essa área de pesquisa, o objetivo desse trabalho foi estudar o comportamento reológico de suspensões de cristais de sacarose em soluções aquosas saturadas de sacarose, utilizando-se um agitador acoplado a um reômetro. De forma mais específica, foram investigados:

- 1) O comportamento reológico de soluções de sacarose saturadas a diferentes temperaturas (e, portanto, com diferentes concentrações de saturação).
- 2) O comportamento reológico de soluções de sacarose saturadas às quais foram adicionadas frações de cristais de sacarose de tamanho conhecido. Foram avaliadas suspensões com diversas combinações de concentração de sacarose na fase líquida, fração de cristais e tamanho dos cristais.
- 3) Os resultados obtidos com o fim de obter um modelo relacionando a viscosidade das suspensões de cristais em função da viscosidade da fase líquida, da fração volumétrica e do tamanho dos cristais presentes.

No Capítulo 2 (revisão bibliográfica) são abordados as principais características da sacarose, que é a matéria-prima usada durante todo o trabalho, e alguns aspectos de seu comportamento quando em solução. São discutidos os conceitos relacionados à reologia e aos equipamentos usados na caracterização reológica dos fluidos, bem como são apresentados os principais modelos usados na caracterização reológica de sistemas bifásicos. Também são apresentados os principais dados disponíveis na literatura sobre viscosidades de soluções aquosas de sacarose e viscosidade de suspensões.

O Capítulo 3 descreve os materiais e métodos utilizados no preparo das soluções de sacarose e das suspensões, a calibração do reômetro rotacional de cilindros concêntricos e do reômetro de âncora e a determinação experimental das viscosidades das soluções saturadas de sacarose e das suspensões.

Os resultados obtidos, a discussão e a comparação dos mesmos com dados publicados por outros pesquisadores, bem como o tratamento matemático dos dados de viscosidade das soluções saturadas em função da temperatura e da concentração e dos dados de viscosidade relativa das suspensões em função da fração volumétrica de sólidos, do diâmetro dos cristais e da temperatura encontram-se no Capítulo 4.

No Capítulo 5 estão as principais conclusões do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sacarose

A sacarose é uma das substâncias mais estudadas pelas ciências dos alimentos, uma vez que ela desempenha um importante papel como ingrediente ou como agente de preservação em muitas formulações e processos tecnológicos (QUINTAS et al., 2006). É o produto principal existente no caldo extraído da cana-de-açúcar ou da beterraba e sua recuperação, obtida pelo processo de cristalização, é o objetivo principal das usinas de açúcar. É um dos alimentos menos onerosos por unidade de caloria fornecida ao corpo humano; daí a importância dessa indústria (ASTOLFI FILHO, 2003).

A sacarose é um dos ingredientes mais comumente utilizados pela indústria de alimentos, sendo encontrada na maioria dos produtos presentes nas prateleiras dos supermercados. Sua funcionalidade em formulações alimentícias é tradicionalmente associada à doçura, textura, cor e vida-de-prateleira (AWAD e CHEN, 1993).

Sua fórmula molecular é $C_{12}H_{22}O_{11}$ e sua massa molecular é 342,3 g/mol. Tem densidade de 1,588 g/l, funde a 188°C e, quando o aquecimento é mantido, observa-se lentamente o aparecimento da cor amarela, marrom, até atingir coloração bastante escura (CHEN e CHOU, 1993). É solúvel em água (179 g/100 g de água a 0°C) e pouco solúvel em etanol (0,9% a 20°C) (PERRY e CHILTON, 1986). Dentre os compostos orgânicos naturais, é o que se produz em maior quantidade na forma pura, sendo disponível comercialmente em vários tamanhos de cristais, desde o extremamente fino até o mais grosso (BE MILLER e WHISTLER, 1993; GARCIA et al., 1992).

2.2 Soluções saturadas de sacarose

A solubilidade de um soluto em um solvente é definida como a concentração correspondente ao ponto em que o potencial químico do soluto na solução é idêntico ao potencial químico de um cristal puro de tamanho infinito. Essa concentração indica a máxima quantidade de soluto que pode permanecer em solução a uma determinada temperatura. A solubilidade varia com o tipo de soluto, tipo de solvente e temperatura. De modo geral, a maior parte das substâncias exibe um aumento de solubilidade com a elevação da temperatura, como no caso dos açúcares (HARTEL, 1992).

A Tabela 2.1 apresenta dados de solubilidade da sacarose em função da temperatura apresentados por Bubnik et al. (1995).

A partir dos dados da Tabela 2.1, foram ajustadas correlações empíricas que permitem estimar a solubilidade da sacarose para qualquer temperatura. Para a faixa de temperatura de -13°C até 100°C, Vavrinecz (1962) apud Bubnik et al. (1995) propôs a seguinte equação, sendo T expresso em graus Celsius:

$$C^* = 64,45 + 8,22 \times 10^{-2} T + 1,62 \times 10^{-3} T^2 - 1,56 \times 10^{-6} T^3 - 4,63 \times 10^{-8} T^4 \quad (2.1)$$

Para a faixa de temperatura de 100°C até 145°C, a correlação proposta por Smelik et al. (1970) apud Bubnik et al. (1995) é dada pela Equação (2.2).

$$C^* = 71,06 + 5,36 \times 10^{-2} T + 6,55 \times 10^{-4} T^2 \quad (2.2)$$

Os dados da Tabela 2.1 foram graficados em função da temperatura e são apresentados na Figura 2.1.

Tabela 2.1 - Solubilidade da sacarose em água.

Temperatura (°C)	Concentração de Saturação	
	C* (g/g de água)	C* (g/100 g de solução)
-10	1,7578	63,74
-5	1,7837	64,08
0	1,8127	64,45
5	1,8489	64,90
10	1,8926	65,43
15	1,9443	66,04
20	2,0047	66,72
25	2,0741	67,47
30	2,1535	68,29
35	2,2435	69,17
40	2,3450	70,10
45	2,4589	71,09
50	2,5863	72,12
55	2,7282	73,18
60	2,8857	74,26
65	3,0598	75,37
70	3,2515	76,48
75	3,4616	77,59
80	3,6901	78,68
85	3,9368	79,74
90	4,2003	80,77
95	4,4775	81,74
100	4,7637	82,65
105	5,2180	83,90
110	5,6180	84,90
115	6,0900	85,90
120	6,6530	86,90
125	7,3600	88,00
130	8,1810	89,10
135	9,2500	90,20
140	10,645	91,40
145	12,541	92,60

Fonte: Vavrincez (1970) apud Bubnik et al. (1995).

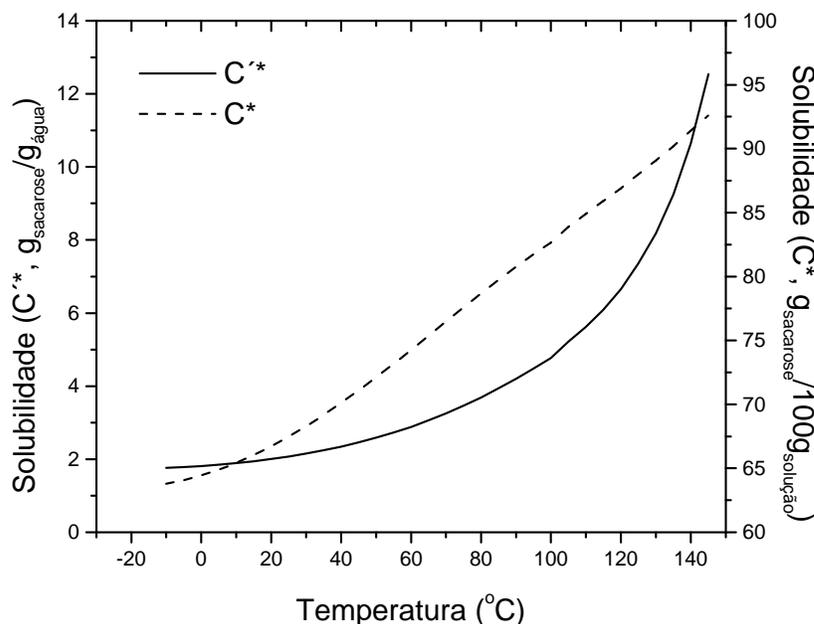


Figura 2.1 – Solubilidade da sacarose em água.

2.3 Reologia de fluidos alimentícios

A reologia, definida como a ciência do escoamento e da deformação dos materiais, é uma ciência fundamental e interdisciplinar que tem ganhado importância na área de alimentos. De acordo com Steffe (1996) e Vélez-Ruiz (2002), existem numerosos tópicos de interesse na indústria de alimentos que se relacionam à reologia:

- ♦ aplicações e cálculos da engenharia de processos, envolvendo o projeto de uma grande variedade de equipamentos, tais como tubulações, bombas, extrusores, misturadores, trocadores de calor, viscosímetros on-line e outros;
- ♦ caracterização física de sólidos, líquidos e semi-sólidos;
- ♦ desenvolvimento de novos produtos e reformulação;
- ♦ controle de qualidade de produtos finais ou intermediários;
- ♦ testes de vida-de-prateleira;
- ♦ avaliação da textura correlacionando com avaliação sensorial;
- ♦ compreensão da estrutura dos materiais.

Segundo Tabilo-Munizaga e Barbosa-Cánovas (2004), a ciência da reologia tem muitas aplicações nos campos da aceitabilidade, processamento e manipulação dos alimentos. É o estudo da maneira na qual os materiais respondem a uma força aplicada (STEFFE, 1996).

A relação específica que se desenvolve entre a tensão aplicada e a deformação resultante para um determinado material pode ser expressa em termos de suas propriedades reológicas. Assim, esses dois parâmetros mecânicos (a tensão e a deformação) formam a base para a classificação dos materiais – sob o ponto de vista reológico – em três grupos principais: elásticos, plásticos e viscosos (VÉLEZ-RUIZ, 2002).

Os líquidos, como as soluções consideradas neste trabalho, pertencem ao grupo dos materiais viscosos, os quais podem ainda ser divididos em duas categorias principais. Na primeira delas estão os materiais que obedecem à lei de Newton, isto é, aqueles fluidos cuja razão entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação é constante para determinadas condições de temperatura e pressão. Esses são denominados fluidos Newtonianos e incluem líquidos como água, óleos, solventes orgânicos e soluções de compostos de baixo peso molecular, como a glucose, sacarose, entre outros. Na segunda categoria encontram-se os líquidos que exibem desvio da lei de Newton, ou seja, nos quais a tensão de cisalhamento, em dadas condições, não é diretamente proporcional à taxa de deformação. Esses são denominados não-Newtonianos e podem ser exemplificados por sucos de frutas concentrados, suspensões de amido, extratos de tomate e extratos de café concentrado (RAO, 1986).

O comportamento reológico dos fluidos pode ser investigado pelo uso de equipamentos cuja geometria produz um escoamento cisalhante simples, em estado estacionário. Pode-se, assim, obter uma relação entre a tensão de cisalhamento aplicada e a taxa de deformação, de acordo com a equação:

$$\sigma = f(\dot{\gamma}) \quad (2.3)$$

onde σ é tensão de cisalhamento aplicada ao fluido e $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação que, por sua vez, é definida como $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$, onde γ é a deformação resultante.

Como já foi dito, fluido Newtoniano é o que possui uma relação constante entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação, para determinadas condições de pressão e temperatura. Portanto, essa classe de fluidos é descrita matematicamente pela equação:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.4)$$

onde η é a viscosidade do fluido.

No caso de fluidos não-Newtonianos, a relação:

$$\eta_a = \sigma / \dot{\gamma} \quad (2.5)$$

denominada viscosidade aparente, passa a ser função da própria taxa de deformação (STEFFE, 1996).

2.3.1 Influência da temperatura sobre o comportamento reológico dos líquidos.

Durante o processamento, os alimentos fluidos podem ser submetidos a diferentes temperaturas nas diversas etapas de processamento. A temperatura exerce grande influência sobre os parâmetros reológicos desses alimentos. Em geral, a viscosidade aparente pode ser representada por uma equação análoga à de Arrhenius (RAO, 1986).

$$\eta = \eta_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.6)$$

onde η_{∞} é uma constante de ajuste, E_a é a energia de ativação do escoamento, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

Uma forma alternativa da equação de Arrhenius é dada por:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (2.7)$$

onde η_0 é a viscosidade do fluido em uma temperatura de referência T_0 .

O modelo de Arrhenius tem sido aplicado com sucesso na descrição da dependência das propriedades reológicas em função da temperatura para vários produtos alimentícios como sucos de frutas (ZURITZ et al., 2005; ZAINAL et al., 2000; TELIS-ROMERO et al., 1999), extrato de café (TELIS-ROMERO et al., 2001) e mel (BHANDARI et al., 1999; YANNIOTIS et al., 2006; LAZARIDOU et al., 2004).

A ordem de grandeza da energia de ativação indica a dependência da viscosidade de um determinado fluido com a temperatura. Assim, fluidos com alta energia de ativação apresentam grande variação da viscosidade em função da temperatura e vice-versa (HOLDSWORTH, 1971).

Uma revisão da literatura realizada por Vitali (1981) sobre a influência da temperatura nos alimentos fluidos, mostrou que, de uma forma geral, os valores de energia de ativação encontram-se na faixa entre 1,5 a 15 kcal/mol (6,28 a 62,8 kJ/mol). Essa variação deve-se à faixa de temperatura considerada, à influência do teor de sólidos solúveis e em suspensão, e à presença de polímeros. Holdsworth (1971) observou maiores valores de energia de ativação para sucos clarificados Newtonianos com altos teores de sólidos solúveis.

Quintas et al. (2006) estudaram a influência da temperatura e da concentração na viscosidade de soluções de sacarose usando altas (maiores que 70%) e baixas concentrações (menores que 70%). Os resultados mostraram que o modelo de Arrhenius foi o que melhor descreveu a dependência da viscosidade com a temperatura para concentrações abaixo da saturação. Para altas concentrações, o modelo WLF, proposto por Williams, Landel e Ferry (1955), foi o que melhor descreveu a dependência da viscosidade com a temperatura.

O modelo WLF é dado por (QUINTAS et al., 2006):

$$\log \eta = \log \eta_0 - \frac{c_1(T - T_0)}{c_2 + (T - T_0)} \quad (2.8)$$

onde η_0 é a viscosidade do fluido em uma temperatura de referência T_0 e c_1 e c_2 são constantes universais, com valores iguais a 17,44 e 51,60°C, respectivamente.

O comportamento reológico de açúcar líquido invertido com diferentes graus de inversão e em diferentes temperaturas (17 a 65°C) foi avaliado por Gratão et al. (2004) que confirmaram tratar-se de um fluido de comportamento Newtoniano. A dependência em função da temperatura foi descrita pelo modelo de Arrhenius e a energia de ativação foi maior para o açúcar com maior grau de inversão.

Quintas et al. (2006) propuseram modelos para descrever simultaneamente os efeitos da concentração e da temperatura na viscosidade das soluções de sacarose, os quais foram baseados nas equações de Arrhenius e de WLF.

2.3.2 Influência da concentração de sólidos solúveis sobre o comportamento reológico dos líquidos.

A viscosidade torna-se maior com o aumento da concentração de sólidos solúveis, o que se deve a dois aspectos interdependentes. O primeiro diz respeito à redução de fluido para a “lubrificação” intermolecular, de tal forma que aumenta o atrito. O outro aspecto relaciona-se com a formação de hidratos pelos íons e moléculas, pois em altas concentrações, o solvente não é mais suficiente para saturar todas as moléculas, e estas formam agregados. Esses dois aspectos somam-se, introduzindo um rápido aumento da viscosidade, como ocorre em soluções de sacarose (AHMAD e WILLIAMS, 1999).

A dependência da viscosidade aparente com a concentração de sólidos solúveis pode ser representada por diferentes tipos de relações matemáticas. Uma possibilidade é o uso de uma forma potencial:

$$\eta = \eta_1 \cdot C^{a_1} \quad (2.9)$$

onde C é a concentração de sólidos solúveis, em graus Brix, e η_1 e a_1 são parâmetros de ajuste.

Outra equação, do tipo exponencial, foi apresentada por Chirife e Buera (1997) para representar o comportamento de soluções de açúcares e oligossacarídeos na faixa de 0 a 85 °Brix:

$$\eta = \eta_2 \cdot \exp(a_2 \cdot x) \quad (2.10)$$

onde η_2 e a_2 são parâmetros de ajuste e x a fração molar de soluto.

Morison e Mackay (2001) propuseram um método para a predição da viscosidade em soluções de lactose baseado no uso da equação de Einstein (Equação 2.26), normalmente usada para prever a viscosidade de soluções ou suspensões de partículas esféricas.

$$\frac{\eta}{\eta_s} = \frac{(1 + 0,5\phi)}{(1 - \phi)^2} \quad (2.11)$$

onde η_s é a viscosidade do solvente e ϕ é a fração volumétrica efetiva ocupada pelas moléculas ou partículas, sendo dada por:

$$\phi = w \cdot \rho \cdot V \quad (2.12)$$

onde w é fração mássica de soluto, ρ é a densidade da solução e V é o volume específico efetivo do soluto quando em solução.

2.4 Equipamentos para medida dos parâmetros reológicos

A determinação dos parâmetros reológicos fundamentais de um material independe do instrumento nos quais são medidos, já que diferentes instrumentos devem fornecer os mesmos resultados. Este é um conceito ideal e a utilização de diferentes instrumentos raramente fornece resultados idênticos, porém,

a idéia é distinguir as propriedades verdadeiras dos materiais da caracterização subjetiva dos mesmos (empírica e dependente do instrumento, porém, freqüentemente útil). Exemplos de instrumentos que fornecem resultados subjetivos incluem: Farinógrafo, Extensógrafo, Viscoamilógrafo, Consistômetro Bostwick, entre outros.

Os instrumentos capazes de medir os parâmetros reológicos fundamentais de materiais fluidos ou semi-sólidos podem pertencer a duas categorias: do tipo rotacional e tubular (Fig. 2.2). Muitos são disponíveis comercialmente, outros são facilmente fabricados. Os custos vão desde os menos onerosos, como os viscosímetros capilares de vidro, até os mais caros instrumentos rotacionais. Os instrumentos utilizados para medir os parâmetros reológicos são denominados reômetros, enquanto o termo viscosímetro é mais limitado, referente aos dispositivos que medem somente a viscosidade.

Instrumentos rotacionais devem ser operados com deformação fixa (velocidade angular constante) ou oscilatória (dinâmico). Alguns instrumentos rotacionais trabalham com a tensão controlada, facilitando a obtenção de dados, a análise dos materiais com baixas taxas de deformação e a avaliação da tensão inicial de escoamento. Essas informações são necessárias para se entender a estrutura interna dos materiais. A obtenção dos parâmetros reológicos mantendo-se a taxa de deformação constante é a maneira mais utilizada para o cálculo na engenharia de processos. Sistemas rotacionais são geralmente utilizados para investigar o comportamento dependente do tempo, já que os sistemas de tubo permitem apenas uma passagem do material através do mesmo.

Existem vantagens e desvantagens associadas a cada instrumento de medida. Os capilares de vidro que operam na pressão atmosférica, tais como o tipo Cannon-Fenske, são utilizados somente para fluidos Newtonianos, devido à variação da taxa de cisalhamento durante a descarga. A vantagem do reômetro de tubo capilar é que pode operar com altas tensões de cisalhamento e altas taxas de deformação. Os sistemas de cone e placa são limitados a taxas moderadas de deformação, porém os cálculos (para cone de ângulos pequenos) são relativamente simples. Reômetros tubulares e de agitação (providos de agitadores) são melhores para trabalhar com partículas grandes em suspensão quando comparados com os reômetros de cone e placa ou de placas paralelas. Problemas associados ao

escorregamento e com materiais sensíveis à degradação estrutural podem ser minimizados com a utilização de reômetros acoplados a agitadores (STEFFE, 1996).

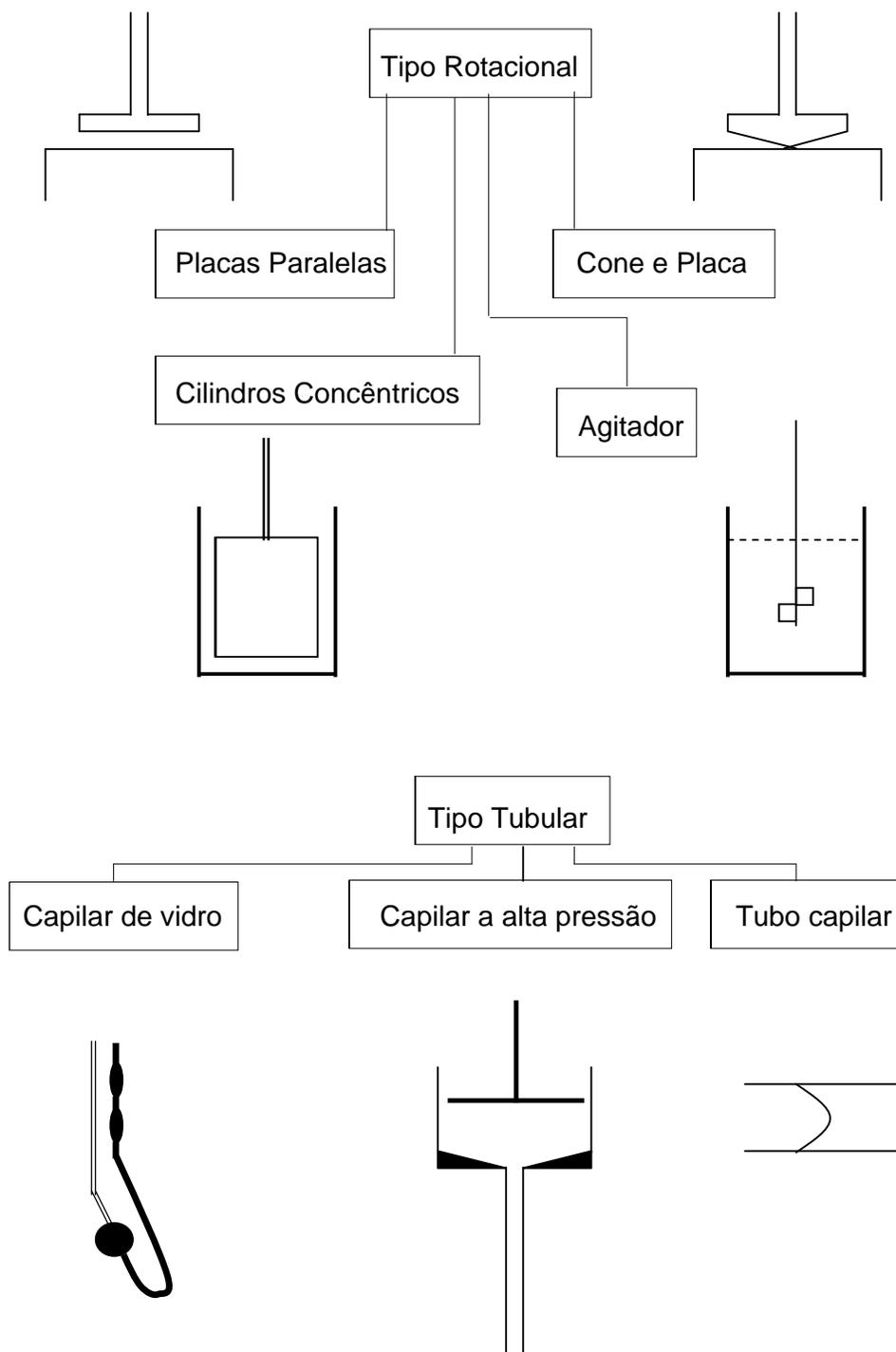


Figura 2.2 – Instrumentos reológicos divididos em duas categorias: tipo rotacional e tubular.

2.5 Cálculo das tensões de cisalhamento e taxas de deformação

Quando o cilindro interno gira numa velocidade constante e o copo permanece estacionário (Figura 2.3), o instrumento mede o torque (M_T) requerido para manter constante a velocidade angular do cilindro interno (Ω). A oposição ao torque é devida à tensão de cisalhamento (σ) exercida sobre o cilindro interno pelo fluido. Um balanço de forças leva a:

$$M_T = 2\pi r h r \sigma = 2\pi h r^2 \sigma \quad (2.13)$$

onde h é a altura do cilindro interno, r indica qualquer posição no fluido, sendo $R_i \leq r \leq R_e$, onde R_i e R_e são os raios dos cilindros interno e externo, respectivamente.

A Equação (2.14) mostra que a tensão de cisalhamento, σ , diminui desde o cilindro até o copo, portanto pode-se escrever:

$$\sigma = f(r) = \frac{M_T}{2\pi h r^2} \quad (2.14)$$

Utilizando a Equação (2.15), a tensão de cisalhamento no cilindro interno ($r = R_i$) pode ser calculada como:

$$\sigma_i = \frac{M_T}{2\pi h R_i^2} \quad (2.15)$$

Para o cálculo das taxas de deformação utilizou-se a equação seguinte, que, de acordo com Steffe (1996), é uma boa aproximação para uma equação mais geral proposta por Krieger e Elrod (1953):

$$\dot{\gamma} = 2\Omega \frac{R_e^2}{R_e^2 - R_i^2} \quad (2.16)$$

onde Ω é a velocidade angular de rotação do cilindro.

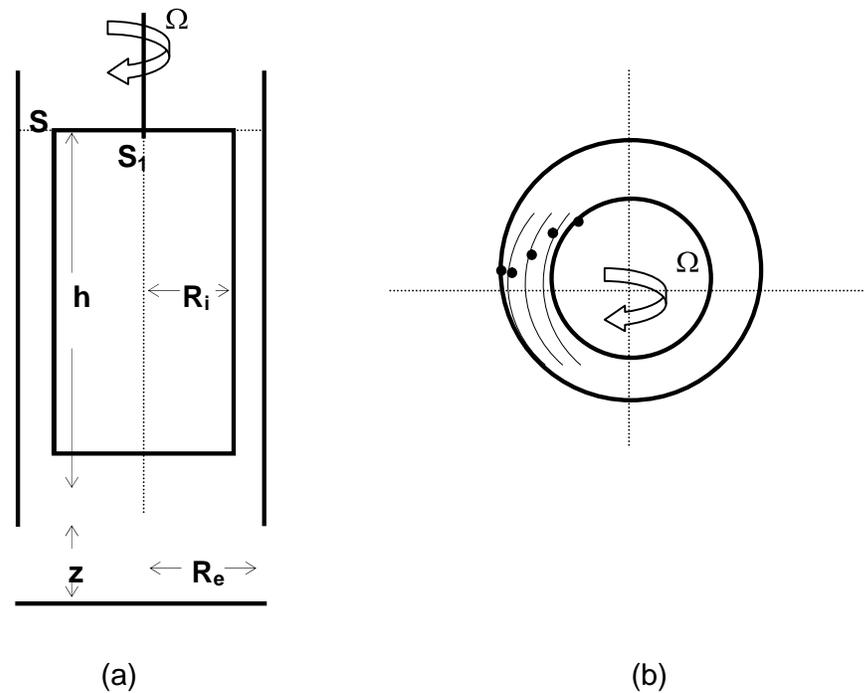


Figura 2.3 – Reômetro rotacional de cilindros concêntricos: a) vista lateral; b) vista superior.

2.6 Reômetro de agitação

Um reômetro de agitação consiste basicamente de um recipiente e um agitador adaptados a um reômetro.

Um método baseado nos trabalhos de Metzner e Otto (1957) e descrito por Castell-Perez e Steffe (1990) permite o cálculo da viscosidade aparente usando um reômetro de agitação. Este método é baseado na relação empírica geralmente aceita entre o número de Potência (Po), dado pela Equação (2.17), e o número de Reynolds ($Re = \rho \cdot d^2 \cdot N / \eta$), na região de fluxo laminar ($Re < 10$) para fluidos Newtonianos:

$$Po = \frac{P}{\rho \cdot d^5 \cdot N^3} = \frac{A}{Re} \quad (2.17)$$

ou

$$Po = \frac{P}{\rho \cdot d^5 \cdot N^3} = \frac{A \cdot \eta}{\rho \cdot d^2 \cdot N} \quad (2.18)$$

Usando a equação acima, medidas de potência (P) podem ser usadas para calcular a viscosidade de fluidos Newtonianos em um reômetro de agitação, medindo o torque (M_T) necessário para girar o eixo do agitador em uma certa velocidade rotacional.

$$P = 2\pi \cdot N \cdot M_T \quad (2.19)$$

Agitando um fluido que segue o modelo lei da potência, $\sigma = K \cdot \dot{\gamma}^n$, os gradientes de velocidade são diferentes próximo e longe do agitador (ULBRECHT e CARREAU, 1985).

De acordo com Metzner e Otto (1957), a Equação (2.17) só é válida para fluidos não-Newtonianos se a viscosidade aparente, η_a , avaliada numa taxa de deformação média dada por

$$\dot{\gamma}_{av} = \kappa' \cdot N \quad (2.20)$$

for usada.

Baseados nessa idéia, existem 3 métodos matemáticos citados abaixo que podem ser desenvolvidos para determinar a constante de proporcionalidade do agitador, κ' , a qual tem unidades de 1/rad (unidades de 1/rev são encontradas em alguns trabalhos publicados). A constante de proporcionalidade κ' é única para qualquer sistema físico particular e deve ser determinada a partir de dados experimentais.

1) Método da Curva da Potência: κ' pode ser determinado comparando curvas de potência para fluidos Newtonianos e não-Newtonianos (CASTELL-PEREZ e STEFFE, 1990).

2) Método da Curva de Torque: Mackey et al. (1987) utilizaram o método de substituição de viscosidades para investigar o efeito de vários parâmetros na constante de proporcionalidade, κ' .

3) Método do Coeficiente Angular: Rieger e Novak (1973), baseados nos trabalhos iniciais de Metzner e Otto (1957), desenvolveram um método para determinar o valor da constante de proporcionalidade do agitador para a agitação de fluidos altamente viscosos caracterizados pelo modelo lei da potência, em regiões de escoamento laminar.

Neste trabalho, optou-se pelo **Método do Coeficiente Angular**. Usando a definição da taxa de deformação média e substituindo η por η_a para um fluido que segue a lei da potência, o número de potência (P_o) pode ser expresso por:

$$P_o = \frac{A.K.(\kappa'.N)^{(n-1)}}{N.d^2.\rho} \quad (2.21)$$

ou

$$\frac{P}{K.d^3.N^{(n+1)}} = A.\kappa'^{(n-1)} \quad (2.22)$$

então

$$\log_{10}\left(\frac{P}{K.d^3.N^{(n+1)}}\right) = \log_{10}(A) - (1-n).\log_{10}(\kappa') \quad (2.23)$$

A Equação (2.20) é válida para um sistema de agitação somente se um gráfico de $\log_{10}\left(\frac{P}{K.d^3.N^{(n+1)}}\right)$ versus $(1-n)$ for uma linha reta. A constante de proporcionalidade κ' é determinada da inclinação ($-\log_{10} \kappa'$) da Equação (2.23). O procedimento para análise é o seguinte:

- P necessário para agitar vários fluidos que seguem a lei da potência como função de N é medido.

- a constante de proporcionalidade, κ' , é calculada através do coeficiente angular do gráfico dado pela Equação (2.23) e a constante A é obtida através do coeficiente linear do mesmo gráfico.

Para transformar os dados de torque e velocidade rotacional obtidos com o reômetro de agitação, em valores de tensão de cisalhamento e taxa de deformação, faz-se uso das constantes κ' e A, como descrito a seguir.

A Equação (2.18) pode ser utilizada para fluidos Ostwald de Waele ($\sigma = K.\dot{\gamma}^n$) se a viscosidade do fluido Newtoniano (η) for substituída por uma viscosidade aparente ($\eta_a = K.\dot{\gamma}^{n-1}$) determinada numa taxa de deformação média dada pela Equação (2.20).

Substituindo $P = M_T.N$ e $\eta = \eta_a$ na Equação (2.18), obtém-se uma relação entre o torque (M_T) e a velocidade angular (N).

$$M_T = A.\eta_a.d^3.N \quad (2.24)$$

Combinando as Equações (2.20) e (2.24) e substituindo $\sigma = \eta_a.\dot{\gamma}_{av}$, resulta na tensão de cisalhamento:

$$\sigma = \frac{M_T.\kappa'}{A.d^3} \quad (2.25)$$

A taxa de deformação é dada pela Equação (2.20), descrita anteriormente.

Com os dados de tensão de cisalhamento e taxa de deformação, obtêm-se o reograma da suspensão em análise.

2.7 Comportamento reológico de sistemas bifásicos

Em uma suspensão concentrada de partículas relativamente grandes (maiores que alguns micra), a viscosidade (η) será função da geometria da partícula, da viscosidade da fase contínua (η_s), do conteúdo de sólidos (LU e KESSLER, 2006), da microestrutura instantânea do sistema e do campo de escoamento. Os efeitos hidrodinâmicos e da viscosidade do meio (fase contínua) podem ser levados em consideração pelo uso da viscosidade relativa, $\eta_r = (\eta/\eta_s)$ (MEWIS, 1996).

Modelos para estimativa das viscosidades de dispersões sólido-líquidas não-alimentícias foram propostos a partir de trabalhos de Einstein (Equação 2.26) sobre o comportamento de dispersões diluídas de esferas sólidas. Tais modelos baseiam-se na fração volumétrica (ϕ) de sólidos suspensos e na viscosidade relativa da suspensão (RAO, 1999; YANG et al., 2001).

$$\eta_r = 1 + [\eta]\phi \quad (2.26)$$

onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca que, no modelo de Einstein, equivale a 2,5. A viscosidade intrínseca é um parâmetro que caracteriza o comportamento de partículas que não interagem entre si em uma suspensão diluída. Ela é melhor descrita como uma característica do sistema de partículas e não da suspensão como todo. Assim, é plausível que a viscosidade intrínseca dependa, em primeiro lugar, do formato da partícula (PABST et al., 2006).

O modelo de Einstein tem duas suposições principais: as partículas devem ser esféricas e sólidas e estarem distantes o suficiente para que cada uma seja independente da outra (DAUBERT et al., 2006).

O valor igual a 2,5 obtido por Einstein para a viscosidade intrínseca, largamente assumido como válido, não é universalmente reconhecido e tem sido questionado por teorias e por dados experimentais.

Jeffery (1922), em um estudo do movimento de elipsóides e esferóides, foi o primeiro a calcular os valores de $[\eta]$ como função do tamanho da partícula. Desse modo, a Equação (2.26) também é conhecida como relação de Jeffery-Einstein.

Menção deve ser feita ao resultado teórico alternativo obtido por Happel:

$$\eta_r = 1 + 5,5.\phi \quad (2.27)$$

e também à relação de Bacinskij:

$$\eta_r = 1 + 4,5.\phi \quad (2.28)$$

provavelmente baseados em dados empíricos. É importante notar que essas equações são para partículas esféricas ou isométricas. Partículas isométricas têm aproximadamente o mesmo tamanho em todas as direções. São, portanto, além das esferas, todo poliedro regular (tetraedro, cubo, octaedro, dodecaedro e icosaedro). Já as partículas anisométricas têm pelo menos um lado menor ou maior que o seu lado perpendicular correspondente (PABST et al., 2006).

Existem numerosas tentativas para encontrar expressões que estendam a validade da relação de Jeffery-Einstein. Uma delas é a relação de Krieger-Dougherty:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \quad (2.29)$$

onde ϕ_m é a máxima fração volumétrica de empacotamento ou conteúdo máximo de sólidos, que é o conteúdo de sólidos numa viscosidade infinita para uma suspensão específica (LU e KESSLER, 2006).

Segundo Rao (1999) a relação de Krieger-Dougherty (KRIEGER e DOUGHERTY, 1959) baseia-se na suposição de que existe um equilíbrio entre as partículas esféricas individuais e combinações de partículas (*dumbbells*) que continuamente se formam e se dissociam. Nesse caso, $[\eta]$ deve ser igual a 2,5 para partículas esféricas e ϕ_m deve ser aproximadamente 0,62 para esferas com diâmetro uniforme (KRIEGER, 1985). Porém, Choi e Krieger (1986) acharam necessário usar valores de $[\eta]$ entre 2,65 e 3,19 para ajustar o modelo aos dados de viscosidade-fração volumétrica para esferas de polimetilmetacrilato.

Conforme as circunstâncias, essa relação pode ser considerada como um modelo para a predição da viscosidade efetiva de suspensões de esferas ou como uma equação de ajuste com um (ϕ_m) ou dois (ϕ_m e $[\eta]$) parâmetros.

Outra equação muito útil é a de Maron-Pierce:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} \quad (2.30)$$

que pode ser considerada como um caso especial da relação de Krieger-Dougherty, obtida fazendo $[\eta] \cdot \phi_m$ igual a 2 (PABST et al., 2006).

Existe uma variedade muito grande de equações para descrever a viscosidade de suspensões, porém a única que se ajusta corretamente a dados obtidos com suspensões de altas concentrações foi a equação de Frankel e Acrivos, desenvolvida por Metzner (1985):

$$\eta_r = \frac{9}{8} \left[\frac{(\phi/\phi_m)^{1/3}}{1 - (\phi/\phi_m)^{1/3}} \right] \quad (2.31)$$

Outra correlação muito usada é a desenvolvida por Brinkman:

$$\eta_r = \frac{1}{(1 - \phi)^{2.5}} \quad (2.32)$$

A viscosidade é uma propriedade reológica fortemente influenciada pela temperatura, porém, a literatura não oferece nenhuma correlação na qual a

viscosidade seja função tanto da fração volumétrica quanto da temperatura da suspensão. White (1991) desenvolveu uma correlação na qual a viscosidade é função da temperatura:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} \approx a + b \cdot \left(\frac{T_0}{T} \right) + c \cdot \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 \quad (2.33)$$

onde (η_0 e T_0) são valores de referência e (a, b, c) são valores de ajuste adimensionais (KULKARNI et al., 2006).

É importante lembrar que as equações acima foram desenvolvidas para serem usadas em suspensões com partículas esféricas e rígidas.

Para partículas não-esféricas, caso de muitas suspensões alimentícias, Metzner (1985) propôs a correlação dada pela Equação (2.34), a qual foi cuidadosamente avaliada em dados experimentais apresentados por Kataota et al. (1978) e Kitano et al. (1981):

$$\eta_r = \left[1 - \left(\frac{\phi}{B} \right) \right]^{-2} \quad (2.34)$$

Para fluidos que obedecem à lei da potência, sugere-se que as viscosidades da suspensão e da fase contínua sejam avaliadas na mesma tensão de cisalhamento.

Yang et al. (2001) estudando a viscosidade de suspensões de dióxido de titânio (TiO_2) com diferentes diâmetros de partículas, observaram que, para uma fração volumétrica de sólidos constante $\phi = 0,109$, independentemente do tamanho das partículas, a viscosidade é aproximadamente independente da taxa de deformação e o sistema pode ser considerado Newtoniano. Para maiores valores de ϕ o sistema passa a ser pseudoplástico e, para $\phi \geq \phi_{m0}$ (máxima fração volumétrica de empacotamento em taxa de deformação zero), surge tensão inicial de cisalhamento no sistema.

Segundo Saunders (1961) e Parkinson et al. (1970), citados por Rao (1999), a viscosidade da suspensão aumenta com o decréscimo no tamanho da partícula. A dependência da viscosidade da suspensão com o tamanho da partícula

pode ser explicada pelo fato de que, com a diminuição no tamanho da partícula, o número de partículas em um dado volume aumenta, resultando em um decréscimo na distância média entre as partículas (DAUBERT et al., 2006). Porém, de acordo com Metzner (1985), uma pequena mudança no tamanho da partícula não exerce influência na viscosidade relativa de suspensão diluída (com fração volumétrica menor que 20%).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para o preparo das soluções saturadas de sacarose, utilizou-se açúcar refinado comercial com 99,7 % de pureza e água destilada.

Para a obtenção das amostras de cristais de sacarose, utilizaram-se três tipos de açúcares (sacarose) comerciais: açúcar granulado, açúcar refinado e açúcar de confeitiro. Esses açúcares foram caracterizados quanto a sua cristalinidade através de observação dos mesmos em microscópio ótico de luz polarizada.

Para a calibração do reômetro, utilizou-se etilenoglicol puro e glicerina pura (grau analítico).

Para a determinação da densidade dos cristais de sacarose, utilizou-se tolueno (grau analítico).

Para a obtenção da constante de proporcionalidade do agitador (κ'), utilizaram-se soluções aquosas de carboximetilcelulose (CMC CEKOL 50000, CP KELCO).

3.2 Preparo das soluções saturadas de sacarose

A massa de água destilada e de sacarose foram medidas em balança semi-analítica (marca Ohaus, modelo Precision Standard) para o preparo das soluções.

A quantidade preparada de cada solução foi de aproximadamente 200 g. Após a mistura da água destilada e da sacarose, a solução foi colocada em

um recipiente fechado e aquecida até a completa dissolução do açúcar. Em seguida, esperou-se que a solução atingisse a temperatura ambiente para fazer a leitura da quantidade de sólidos solúveis, em graus Brix, usando um refratômetro digital com compensação automática de temperatura, precisão de 0,2% e faixa de medição entre 0 e 93 °Brix (marca ATAGO, modelo PAL 3). Quando necessário, a concentração da solução foi corrigida através da adição de mais água destilada ou de mais sacarose.

As soluções saturadas de sacarose foram preparadas em temperaturas iguais a 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 e 65°C. As correspondentes concentrações de saturação estão na Tabela 2.1, mostrada no Capítulo 2.

3.3 Medidas de viscosidade das soluções saturadas de sacarose

As viscosidades das soluções saturadas de sacarose na faixa de temperatura de 0 a 65°C foram medidas a partir das curvas de tensão-deformação, determinadas em um reômetro rotacional de cilindros concêntricos (marca MLW, modelo Rheotest 2.1).

O reômetro é equipado com uma camisa termostática que envolve o cilindro externo e em cujo interior circula uma solução de etanol/água para resfriamento ou água pura para aquecimento da amostra. A temperatura da amostra foi mantida constante durante cada experimento com o auxílio de um banho termostático de circulação forçada (marca Marconi). O reômetro possui vários sistemas de medidas que diferem entre si no raio do cilindro interno (R_i). O sistema usado neste trabalho foi o denominado S1, que serve para medir parâmetros reológicos de fluidos com viscosidades baixas a médias. Esses cilindros são de aço inoxidável, com raios externo (R_e) e interno (R_i) iguais a 3,985 cm e 3,907 cm, respectivamente, o que fornece uma relação (R_e/R_i) igual a 1,02. A quantidade de amostra para o ensaio varia de acordo com o cilindro interno a ser utilizado, sendo de 25 ml para o sistema S1.

Após o cilindro de medição ter sido acoplado ao reômetro, a amostra foi introduzida vagarosamente no copo do cilindro externo e este também conectado ao equipamento. O sistema deve ficar em repouso por aproximadamente 30 minutos para o equilíbrio da temperatura da amostra.

O procedimento de medida consiste em ajustar uma velocidade de rotação do cilindro interno, que pode variar na faixa de 0,028 a 243 rpm e medir o torque correspondente, após o tempo de estabilização recomendado para cada velocidade de rotação.

Em geral, o tempo médio necessário para a realização das medidas experimentais, em todas as velocidades de rotação do reômetro a uma dada temperatura e concentração, é de aproximadamente quatro horas.

Após a leitura dos torques correspondentes a cada velocidade rotacional, os valores de torque e de velocidade rotacional são transformados, respectivamente, em tensão de cisalhamento e taxa de deformação.

Após a obtenção de curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação – lineares no caso de fluidos Newtonianos – é possível calcular a viscosidade das soluções através de regressão linear.

O reômetro rotacional de cilindros concêntricos usado na determinação das viscosidades das soluções saturadas de sacarose é mostrado na Figura 3.1.



Figura 3.1 – Reômetro rotacional de cilindros concêntricos.

3.4 Calibração do reômetro rotacional de cilindros concêntricos

Realizou-se ensaios de determinação das viscosidades de fluidos que possuem viscosidades conhecidas a fim de calibrar o reômetro. Como o reômetro possui duas escalas de leitura de torques, uma para maiores torques e outra para menores torques, foi necessário escolher fluidos que se adequassem a essas escalas de leitura. Os fluidos usados foram o etilenoglicol puro (para a escala de menores torques) e a glicerina pura (para a escala de maiores torques), que são fluidos Newtonianos, isto é, possuem o índice de comportamento do fluido, n , igual a 1. A temperatura de operação foi 30°C. Nessa temperatura, a viscosidade do etilenoglicol puro é 0,013 Pa.s e a da glicerina pura é 0,629 Pa.s (STEFFE, 1996).

Com os valores de viscosidade obtidos experimentalmente para ambos os fluidos (etilenoglicol e glicerina) e os valores encontrados na literatura, obteve-se uma constante de ajuste, a qual foi usada para ajustar os valores das viscosidades das soluções saturadas de sacarose.

3.5 Obtenção dos cristais por peneiramento

Os cristais de sacarose de tamanhos conhecidos adicionados às soluções saturadas de sacarose foram obtidos a partir do peneiramento do produto comercial. Realizou-se o peneiramento de açúcar granulado, açúcar refinado e açúcar de confeitiro.

Nos experimentos, foi determinada a dimensão linear da partícula, L_p , dada pela média entre as aberturas de duas peneiras consecutivas. Neste método, as peneiras foram empilhadas, de modo que sobre uma peneira estava outra de furos maiores. A peneira do fundo foi constituída de uma bandeja cega. A amostra foi colocada na peneira do topo, a qual foi devidamente tampada e submetida a um aparelho vibratório por 15 minutos. O movimento vibratório deve ser constante, uma vez que a agitação do conjunto influencia a eficiência do ensaio. (ARAÚJO, 2003).

A determinação da fração retida em cada peneira foi realizada após o ensaio. Vale ressaltar que, como não era importante determinar a distribuição de tamanho da partícula, as amostras não foram previamente pesadas. Nesses experimentos, o importante foi separar algumas frações de sacarose de diferentes diâmetros. Isto é, peneirou-se certa quantidade de cada tipo de açúcar e separaram-se as frações retidas em maior quantidade. Para essas frações separadas, determinou-se o diâmetro médio.

A equação utilizada para a determinação do diâmetro médio L_p é dada por:

$$L_p = \frac{(L_{p_i} + L_{p_{i-1}})}{2} \quad (3.1)$$

onde L_p é o diâmetro médio entre as peneiras i e $i - 1$.

Os valores de diâmetro médio dos cristais escolhidos foram 1,30 mm, 0,65 mm, 0,385 mm, e 0,163 mm.

3.6 Determinação das densidades das soluções saturadas de sacarose e dos cristais de sacarose

As densidades das soluções saturadas de sacarose e dos cristais de sacarose foram determinadas com o auxílio de um picnômetro.

Todas as análises foram realizadas em triplicata e os valores obtidos correspondem à média dos valores das densidades.

Para se proceder à medida da densidade da solução saturada de sacarose, inicialmente os picnômetros foram calibrados com água destilada e, então, seu volume foi calculado. Em seguida, a solução saturada de sacarose foi colocada no picnômetro e, através da determinação do peso da solução colocada e do volume do picnômetro calculado anteriormente, a densidade foi obtida. Essa análise foi realizada para as soluções saturadas de sacarose nas temperaturas de 20, 40, 50 e 60°C.

Para se proceder à medida da densidade dos cristais de sacarose de diferentes diâmetros (1,3; 0,65; 0,385 e 0,163 mm), foi introduzida no picnômetro uma quantidade conhecida de cristais e adicionado tolueno, cuja densidade é conhecida. Conhecendo a massa do picnômetro vazio e dos cristais adicionados, calculou-se a massa do tolueno. Com a massa do tolueno determinada e a sua densidade, o volume do tolueno foi obtido. Subtraindo o volume do tolueno do volume total do picnômetro, o volume da quantidade de cristais de sacarose inicialmente colocada no picnômetro foi obtido. Finalmente, conhecendo os valores da massa e do volume dos cristais de sacarose, a densidade dos cristais de sacarose foi calculada através da equação:

$$\text{Densidade}_{\text{cristais}} = \frac{\text{Massa}_{\text{cristais}}}{\text{Volume}_{\text{cristais}}} \quad (3.2)$$

3.7 Montagem do reômetro de agitação

O reômetro de agitação foi montado na base de um reômetro rotacional de cilindros concêntricos. O agitador, do tipo âncora, foi acoplado ao eixo originalmente destinado ao cilindro interno. O vaso cilíndrico onde a amostra foi colocada foi encamisado e conectado a um banho termostático.

O vaso cilíndrico e o agitador do tipo âncora foram planejados e confeccionados na oficina do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos do IBILCE/UNESP.

O vaso e o agitador âncora possuem as seguintes medidas:

- ♦ raio do vaso cilíndrico = 7,5 cm
- ♦ raio do agitador = 5,8 cm
- ♦ altura do agitador = 7,5 cm

O reômetro de agitação usado na determinação das viscosidades das suspensões é mostrado na Figura 3.2.



Figura 3.2 – Reômetro de agitação.

A Figura 3.3 mostra um desenho esquemático com as principais dimensões do vaso e do agitador.

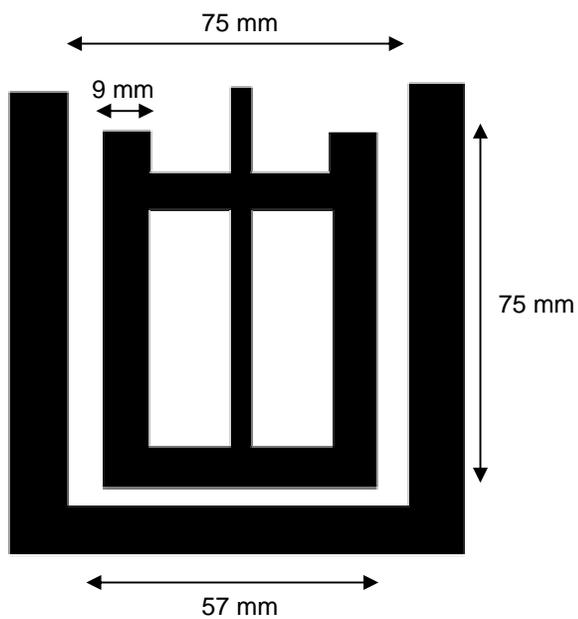


Figura 3.3 – Desenho esquemático do vaso e do agitador usados no reômetro de agitação.

3.8 Obtenção da constante de proporcionalidade do agitador

A constante de proporcionalidade do agitador (κ') foi determinada no reômetro de âncora seguindo o Método do Coeficiente Angular, descrito no item (2.6), o qual foi inicialmente desenvolvido por Rieger e Novak (1973).

Como fluido não-Newtoniano, utilizou-se soluções aquosas de carboximetilcelulose (CMC) nas seguintes concentrações: 0,25; 0,50; 0,75; 1,50 e 2,00%.

Curvas de tensão-deformação foram obtidas para cada concentração de CMC, na temperatura de 25°C, com o auxílio de um reômetro rotacional de cilindros concêntricos e os dados obtidos foram ajustados pelo modelo lei da potência, através do qual os parâmetros reológicos K (índice de consistência) e n (índice de comportamento do fluido) foram encontrados.

Em seguida, 430 ml de solução de CMC a 25 °C foram introduzidos no reômetro de âncora e, mantendo a temperatura constante, a velocidade de agitação do agitador foi sendo aumentada e as respectivas leituras de torque foram sendo registradas. As velocidades rotacionais usadas situaram-se na faixa entre 4,5 e 243 rpm. Esse mesmo procedimento foi repetido para as 5 diferentes concentrações de CMC.

Os valores dos torques (M_T) medidos e as velocidades rotacionais (N) foram substituídos na Equação (2.19) para encontrar o valor da potência (P) respectiva a cada velocidade. Em seguida, o valor da potência (P) e os parâmetros reológicos (K e n) das 5 diferentes soluções de CMC foram substituídos no primeiro termo da Equação (2.23) e um gráfico de $\log_{10}(P/K.d^3.N^{(n+1)})$ versus (1-n) foi construído. Dos coeficientes angular e linear desse gráfico, obtiveram-se os valores da constante de proporcionalidade (κ') e da constante A, respectivamente.

3.9 Preparo das suspensões de cristais de sacarose em soluções aquosas saturadas de sacarose

Foram preparadas e avaliadas suspensões com diversas combinações de concentração de sacarose na fase líquida, fração de cristais e diâmetro dos cristais.

Foram usadas soluções saturadas de sacarose nas temperaturas de 20, 40, 50 e 60°C, cujas concentrações de saturação foram mostradas na Tabela 3.1.

Para o preparo das suspensões, a cada uma dessas soluções saturadas, adicionaram-se 10 diferentes frações volumétricas de cristais de sacarose (0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 15; 20; 25; 30 e 40%) com 4 diferentes diâmetros (1,3; 0,65; 0,385; 0,163 mm), exceto para as soluções saturadas de sacarose a 60°C, onde as frações volumétricas usadas foram 20, 30 e 40%. Os experimentos a 60°C não foram realizados em sua totalidade pela dificuldade de execução dos mesmos, pois as soluções, nessa temperatura, tendiam a cristalizar provavelmente devido à evaporação da água, o que geralmente ocorre em sistemas não herméticos. Esse planejamento experimental aqui descrito está melhor explicado na Tabela 3.1. Os experimentos realizados em duplicata estão em negrito na tabela mostrada a seguir.

No total, foram realizadas 140 determinações de viscosidade de suspensões de cristais de sacarose em soluções aquosas saturadas de sacarose.

Tabela 3.1 – Ensaios realizados de acordo com o planejamento experimental adotado.

Temperatura (°C)	Diâmetro do cristal (mm)	Fração volumétrica (%)
20	1,3	0,5 / 1 / 2,5 / 5 / 10 / 15 / 20 / 25 / 30 / 40
	0,65	0,5 / 1 / 2,5 / 5 / 10 / 15 / 20 / 25 / 30 / 40
	0,385	0,5 / 1 / 2,5 / 5 / 10 / 15 / 20 / 25 / 30 / 40
	0,163	0,5 / 1 / 2,5 / 5 / 10 / 15 / 20 / 25 / 30 / 40
40	1,3	0,5 / 1 / 2,5 / 5 / 10 / 15 / 20 / 25 / 30 / 40
	0,65	0,5 / 1 / 2,5 / 5 / 10 / 15 / 20 / 25 / 30 / 40
	0,385	0,5 / 1 / 2,5 / 5 / 10 / 15 / 20 / 25 / 30 / 40
	0,163	0,5 / 1 / 2,5 / 5 / 10 / 15 / 20 / 25 / 30 / 40
50	1,3	0,5 / 1 / 2,5 / 5 / 10 / 15 / 20 / 25 / 30 / 40
	0,65	0,5 / 1 / 2,5 / 5 / 10 / 15 / 20 / 25 / 30 / 40
	0,385	0,5 / 1 / 2,5 / 5 / 10 / 15 / 20 / 25 / 30 / 40
	0,163	0,5 / 1 / 2,5 / 5 / 10 / 15 / 20 / 25 / 30 / 40
60	1,3	20 / 30 / 40
	0,65	20 / 30 / 40
	0,385	20 / 30 / 40
	0,163	20 / 30 / 40

3.10 Determinação das viscosidades das suspensões de cristais de sacarose em soluções aquosas saturadas de sacarose

As suspensões foram colocadas no reômetro de âncora e, mantendo a temperatura constante, a velocidade de agitação foi sendo aumentada e as respectivas leituras de torque foram sendo registradas. As velocidades rotacionais usadas situaram-se na faixa de 24,3 e 243 rpm.

Substituindo os valores das constantes κ' e A nas Equações (2.20) e (2.25), obteve-se os dados de taxa de deformação e tensão de cisalhamento, respectivamente.

Após a obtenção de curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para cada suspensão foi possível verificar o modelo reológico que melhor se ajustava aos sistemas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos açúcares

Os açúcares refinado e de confeitiro foram observados em microscópio ótico de luz polarizada. O açúcar granulado não foi submetido a essa análise por ser claro que se trata de um produto cristalino.

A microscopia ótica com luz polarizada é uma técnica de indução de contraste, onde a luz incidente sobre a amostra é polarizada em um determinado plano, isto é, vibra apenas em uma única direção. Se o material contém estruturas anisotrópicas ou birrefringentes, ou seja, estruturas capazes de girar o plano de luz, o feixe de luz emergente será distorcido ou parcialmente extinto. Por outro lado, substâncias isotrópicas que têm apenas um índice de refração não são capazes de girar o plano da luz polarizada. As regiões de estrutura cristalina (anisotrópicas) são birrefringentes e podem ser identificadas pelo uso da microscopia ótica de luz polarizada (AGUILERA e STANLEY, 1999).

Nas observações microscópicas realizadas com os dois tipos de açúcares (refinado e de confeitiro), verificou-se a existência de birrefringência, o que indica que a sacarose encontra-se no estado cristalino, na forma de cubos ou paralelepípedos, de faces planas e regulares.

Além das análises de microscopia ótica, Astolfi Filho (2003) realizou análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e confirmou que o açúcar refinado comercial é um material no estado cristalino e não amorfo, como costuma ser denominado no meio industrial.

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram micrografias de luz polarizada obtidas, respectivamente, para o açúcar refinado e o açúcar de confeitiro.

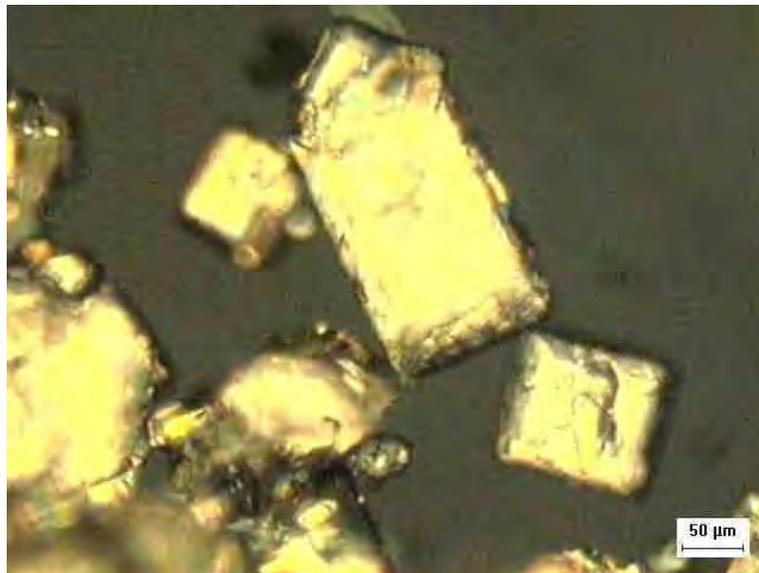


Figura 4.1 – Micrografia de luz polarizada do açúcar refinado comercial (foto de Astolfi Filho, 2003).

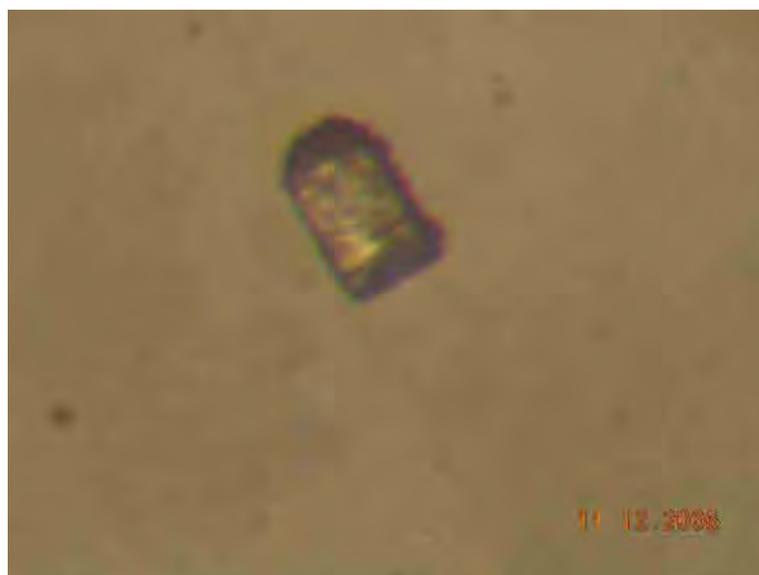


Figura 4.2 – Micrografia de luz polarizada do açúcar de confeitiro.

4.2 Calibração do reômetro rotacional de cilindros concêntricos

Curvas de tensão-deformação foram obtidas para o etilenoglicol e para a glicerina em temperatura igual a 30°C. O comportamento reológico dos dois fluidos avaliados foi do tipo Newtoniano, isto é, com viscosidade constante, independentemente das taxas de deformação consideradas, caracterizando o comportamento já esperado.

Os valores de viscosidade obtidos para o etilenoglicol e a glicerina foram 0,01328 Pa.s e 0,67185 Pa.s, respectivamente. Esses valores são próximos aos apresentados por Steffe (1996), que são, respectivamente, 0,0132 Pa.s e 0,6290 Pa.s.

As constantes de ajuste encontradas foram 0,9940 para a escala de leitura de menores torques e 0,9362 para a escala de leitura de maiores torques.

As curvas tensão-deformação para os fluidos utilizados (etilenoglicol e glicerina) são mostradas nas Figuras 4.3 e 4.4.

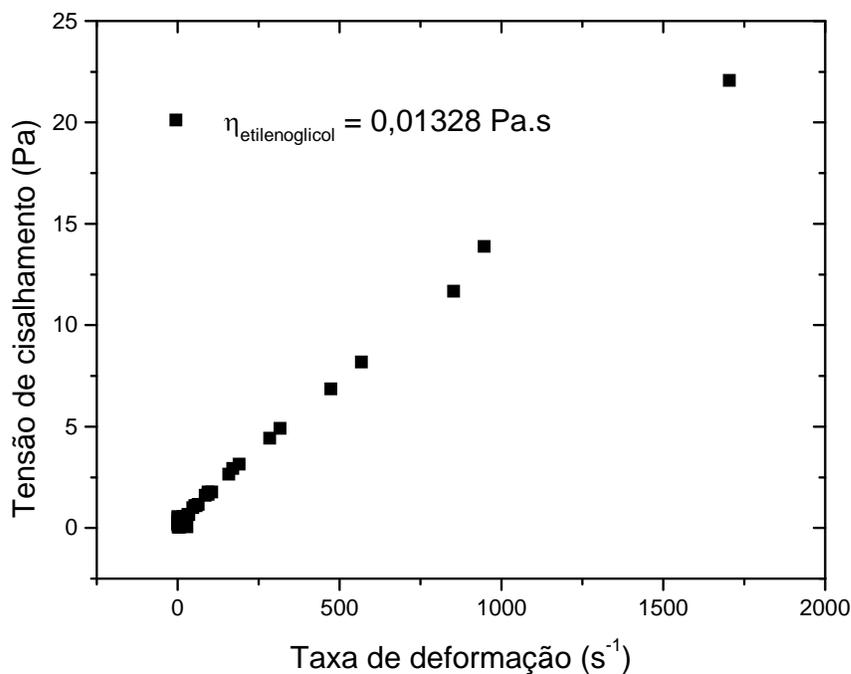


Figura 4.3 – Curva tensão-deformação para o etilenoglicol a 30°C.

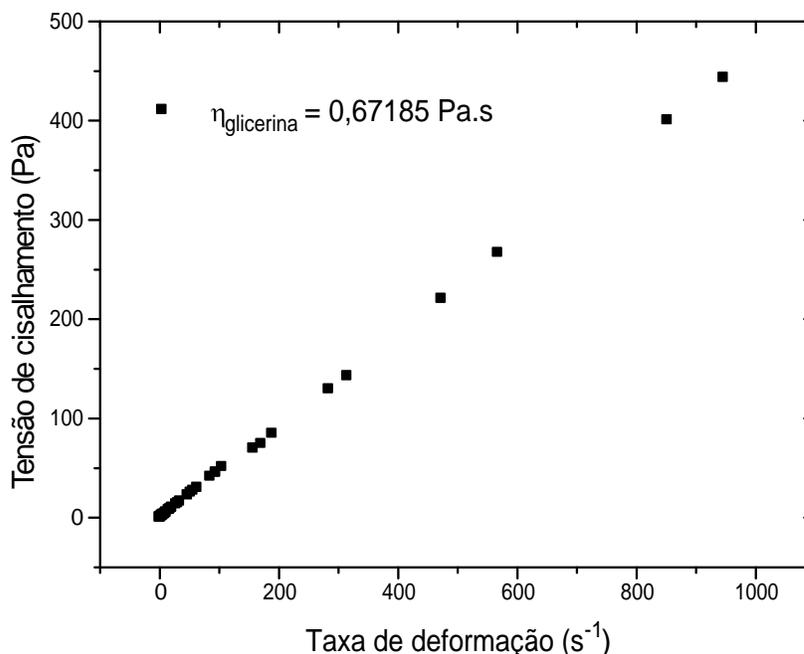


Figura 4.4 – Curva tensão-deformação para a glicerina a 30°C.

4.3 Viscosidades das soluções saturadas de sacarose

Curvas de tensão-deformação foram obtidas para as soluções saturadas de sacarose nas temperaturas de 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 e 65°C, totalizando 42 ensaios no reômetro rotacional, já que os experimentos foram realizados em triplicata. As concentrações correspondentes a essas temperaturas foram mostradas na Tabela 2.1.

O comportamento reológico de todas as soluções avaliadas foi do tipo Newtoniano, isto é, com viscosidade constante independentemente das taxas de deformação consideradas. Esse comportamento pode ser observado na Figura 4.5, que mostra as médias das curvas de escoamento nas temperaturas de 0 a 65°C. Essas curvas correspondem às viscosidades médias das soluções nas temperaturas estudadas.

No Apêndice A encontram-se os valores dos coeficientes angulares obtidos pela regressão linear dos dados de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para cada solução saturada testada. Tais valores correspondem

às médias das viscosidades das amostras, que se situaram na faixa de 0,415 a 0,066 Pa.s. O desvio padrão entre os valores de viscosidade para cada solução também é apresentado.

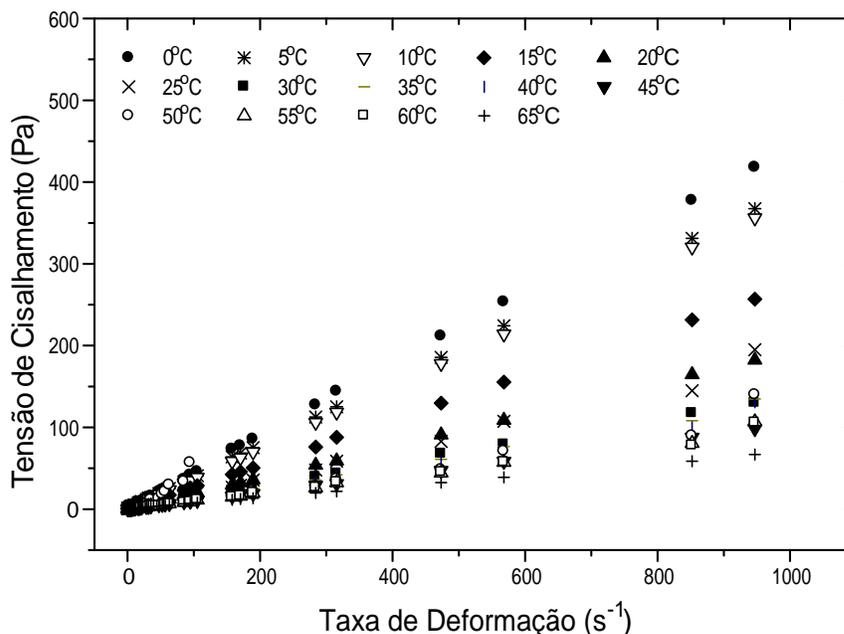


Figura 4.5 – Curvas tensão-deformação para as soluções saturadas de sacarose na faixa de temperatura de 0 a 65°C.

Soluções puras de sacarose, isto é, soluções sem impurezas, apresentam comportamento Newtoniano em todas as temperaturas e concentrações (MATHLOUTHI e GÉNOTELLE, 1995).

Saggin e Coupland (2004) observaram o comportamento Newtoniano em soluções de sacarose com concentrações até 78% (p/p).

De acordo com Quintas et al. (2006), as soluções de sacarose apresentam-se como Newtonianas em uma grande faixa de concentração e temperatura.

Bhandari et al. (1999) estudaram a viscosidade de sete diferentes variedades de méis australianos em uma faixa de temperaturas de 4 a 30°C e observaram comportamento Newtoniano em todas as variedades.

Raventós et al. (2007) avaliaram a viscosidade de soluções aquosas de açúcares (glicose, frutose e sacarose) durante o estudo da concentração das

mesmas usando um criocentrador. As concentrações das soluções avaliadas foram de 5,1 a 40 °Brix e as temperaturas avaliadas situaram-se na faixa entre -2,6 e +22,5°C. Todas as soluções apresentaram comportamento Newtoniano e a viscosidade aumentou com a concentração e diminuiu com a temperatura.

Para comparar os valores de viscosidades das soluções de sacarose obtidos por Quintas et al. (2006) como os valores deste trabalho, fez-se uma interpolação dos dados fornecidos por Quintas et al. (2006). Nota-se que os valores obtidos por Quintas et al. (2006) são maiores que os obtidos neste trabalho, porém ambos possuem as mesmas ordens de grandeza. Em seu trabalho, Quintas et al. (2006) observou que os seus valores também foram maiores que os mostrados por Reiser et al. (1995).

Reiser et al. (1995) apresentam uma tabela do International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis (ICUMSA) de viscosidade de soluções de sacarose em função da temperatura e da concentração. A comparação entre os valores tabelados e os valores experimentais foi realizada através de interpolação dos valores tabelados e a sua qualidade foi avaliada pela distribuição raiz da média dos quadrados dos resíduos, RMS (Equação 4.1), dada por:

$$\text{RMS} = 100 \sqrt{\frac{\sum [(\eta_{\text{obs}} - \eta_{\text{pred}}) / \eta_{\text{obs}}]^2}{n^*}} \quad (4.1)$$

onde η_{obs} e η_{pred} são, respectivamente, as viscosidades experimentais e preditas, e n^* é o número de pontos empregados.

Assim, chega-se a um RMS de 16,37%, que é um valor bastante favorável, ou seja, pode-se dizer que os valores obtidos experimentalmente estão próximos dos valores tabelados, principalmente para as soluções com temperatura acima de 10°C, como pode ser visto pela Figura 4.6. Assim, conclui-se que o equipamento usado nas medidas (reômetro rotacional de cilindros concêntricos) está operando de acordo com as condições esperadas. Lewicki (2000) admitiu o valor de 25% como limite máximo de RMS para aceitação do ajuste de modelos teóricos ou empíricos a dados experimentais de isotermas de sorção.

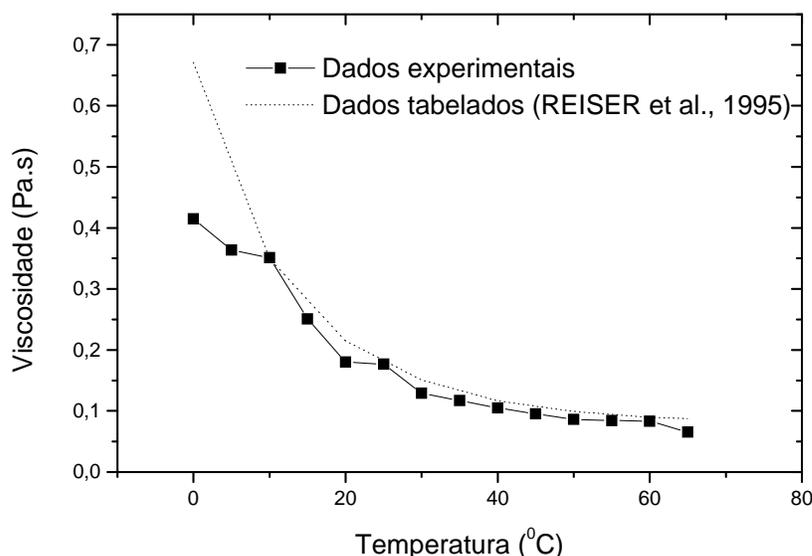


Figura 4.6 – Comparação dos dados experimentais de viscosidade das soluções saturadas de sacarose com os dados tabelados (REISER et al., 1995).

A influência da temperatura sobre a viscosidade das soluções saturadas de sacarose foi estudada ajustando-se o modelo de Arrhenius aos dados experimentais. O modelo foi ajustado na forma da Equação (2.6). O ajuste foi feito por regressão não-linear e a sua qualidade foi avaliada pela distribuição de resíduos e pela raiz da média dos quadrados dos resíduos, RMS (Equação 4.1).

Os valores dos parâmetros η_8 e E_a correspondentes ao ajuste da Equação (2.6) para todas as soluções avaliadas foram, respectivamente, $1,067 \cdot 10^{-5}$ Pa.s e 24100,56 J/mol. A energia de ativação (E_a) indica a sensibilidade da viscosidade com a mudança de temperatura. O modelo utilizado pôde ser bem ajustado aos dados experimentais, apresentando valor de RMS de cerca de 11%. As ordens de grandeza dos parâmetros foram similares às obtidas em outros trabalhos (ZURITZ et al., 2005; MAZZOTTI, 2005).

Para facilitar a visualização do ajuste do modelo de Arrhenius aos dados de viscosidade em função da temperatura, a Figura 4.7 mostra o gráfico de viscosidade em função da temperatura para todas as soluções saturadas avaliadas, onde a linha tracejada indica o ajuste da Equação (2.6).

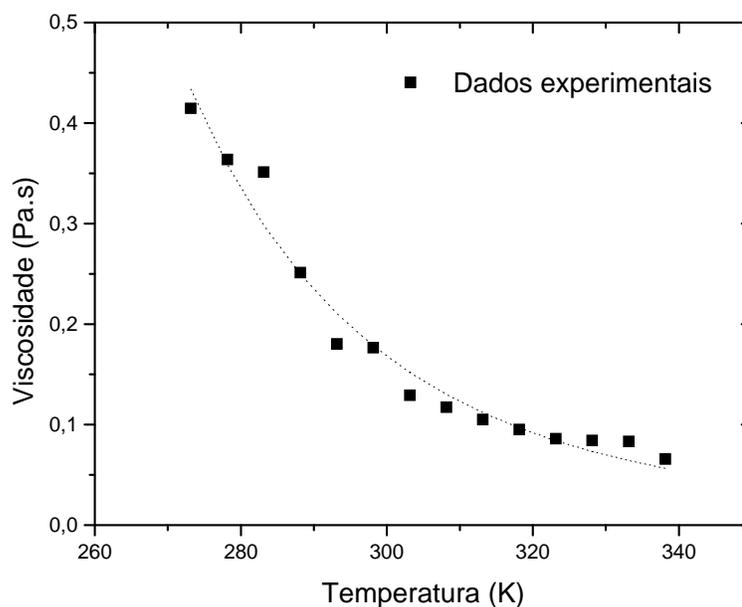


Figura 4.7 – Ajuste do modelo de Arrhenius dado pela Equação (2.6) às viscosidades das soluções saturadas de sacarose.

4.4 Densidades das soluções saturadas de sacarose e dos cristais de sacarose

Os valores das densidades das soluções saturadas de sacarose são mostrados na Tabela 4.1. Os valores mostrados correspondem às médias das densidades, já que as análises foram realizadas em triplicata.

Tabela 4.1 – Densidades médias das soluções saturadas de sacarose.

Temperatura (°C)	Concentração (g/100 g de solução)	Densidade média (g /cm ³)
20	66,72	$1,3328 \pm 5,5 \cdot 10^{-4}$
40	70,10	$1,3446 \pm 5,2 \cdot 10^{-4}$
50	72,12	$1,3576 \pm 6,9 \cdot 10^{-4}$
60	74,26	$1,3697 \pm 4,6 \cdot 10^{-4}$

A densidade média das soluções saturadas de sacarose aumentou com a temperatura provavelmente devido ao aumento da concentração de sólidos solúveis das soluções. Os valores das densidades das soluções saturadas de sacarose mostrados por Bubnik et al. (1995), na faixa de temperatura estudada, vão de 1,3271 a 1,3518 g/cm³, o que fornece um desvio de 1,31% entre os valores experimentais desse trabalho e os valores encontrados na literatura.

Raventós et al. (2007) usaram uma equação em que a densidade varia linearmente com a temperatura e quadraticamente com a concentração para ajustar seus resultados experimentais de densidade de soluções de sacarose, glicose e frutose. Os valores dos parâmetros foram similares aos obtidos para prever a densidade de sucos de maçã e pêra (AGUADO e IBARZ, 1988; IBARZ e MIGUELSANZ, 1989), uma vez que os principais ingredientes desses sucos são sacarose, glicose e frutose. A equação encontrada por Raventós et al. (2007), já com os parâmetros para as soluções de sacarose é:

$$\rho = 1000,4 - 0,191.T + 4,05.C + 1.33.10^{-2}.C^2 \quad (4.2)$$

onde ρ é a densidade em Kg/m^3 , T é a temperatura em $^{\circ}\text{C}$ e C é o conteúdo de sólidos solúveis em $^{\circ}\text{Brix}$.

Ajustando a Equação (4.2) aos dados de temperatura e concentração das soluções saturadas de sacarose usadas neste trabalho, nota-se que os valores de densidade preditos são próximos aos encontrados experimentalmente, apresentando um valor de RMS máximo de cerca de 0,5%.

Reiser et al. (1995) mostrou a relação elaborada por Wagenbreth et al. (1988) para determinar a densidade quando a temperatura varia em $^{\circ}\text{C}$:

$$\rho = (999,83952 + 16,952577.T - 7,9905127.10^{-3}.T^2 - 46,241757.10^{-6}.T^3 + 105,84601.10^{-9}.T^4 - 281,03006.10^{-12}.T^5) / (1 + 16,887236.10^{-3}.T) \quad (4.3)$$

Utilizando a Equação (4.3) para ajustar os dados de temperatura das soluções saturadas de sacarose usadas, percebe-se que os valores de densidade obtidos são próximos aos encontrados experimentalmente, apresentando um valor de RMS de aproximadamente 1,33%.

Interpolando dados tabelados de densidade de soluções aquosas de sacarose em função da temperatura e da concentração apresentados por Reiser et al. (1995), extraído de ICUMSA (1990), também chega-se a valores bem próximos dos dados experimentais, com RMS de 0,41%.

As densidades dos cristais de sacarose obtidas experimentalmente são dadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Densidades médias dos cristais de sacarose.

Diâmetro dos Cristais (mm)	Densidade média (g / cm ³)
1,300	1,5664 ± 5,7.10 ⁻³
0,650	1,5182 ± 4,7.10 ⁻³
0,385	1,5620 ± 2,8.10 ⁻³
0,163	1,4769 ± 5,0.10 ⁻³

Pereira (1997) observou um valor igual a 1,5880 g/cm³ para a densidade de cristais de sacarose e Reiser et al. (1995) mostrou o valor igual a 1,5879 g/cm³, que são valores próximos aos encontrados neste trabalho.

Por se tratar de um mesmo material, a densidade não deve variar com o tamanho das partículas, o que nos faz concluir que os resultados sugerem erros experimentais provavelmente devidos à precisão do equipamento usado nas medidas.

4.5 Obtenção da constante de proporcionalidade do agitador

A partir dos dados de torque medidos, em diversas velocidades rotacionais, no reômetro rotacional de cilindros concêntricos, obtiveram-se curvas tensão-deformação para as soluções aquosas de carboximetilcelulose (CMC) a 25°C. Essas curvas foram ajustadas seguindo o modelo lei da potência e os parâmetros reológicos das soluções estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros reológicos das soluções de CMC a 25°C.

Concentração de Carboximetilcelulose (%)	K (Pa.s)	n	R ²
0,25	0,92571	0,44791	0,99848
0,50	3,00851	0,38175	0,99845
0,75	6,99241	0,34302	0,99760
1,50	57,38135	0,19893	0,99639
2,00	102,43217	0,17271	0,99785

A Figura 4.8 apresenta os dados de $\log_{10}(P/K.d^3.N^{(n+1)})$ versus $(1-n)$ como especificado pela Equação (2.23), fornecendo, por regressão, uma linha reta com coeficiente linear igual a 5,514 e coeficiente angular igual a -0,97674. Os dados experimentais usados para construção dessa figura encontram-se no Apêndice B.

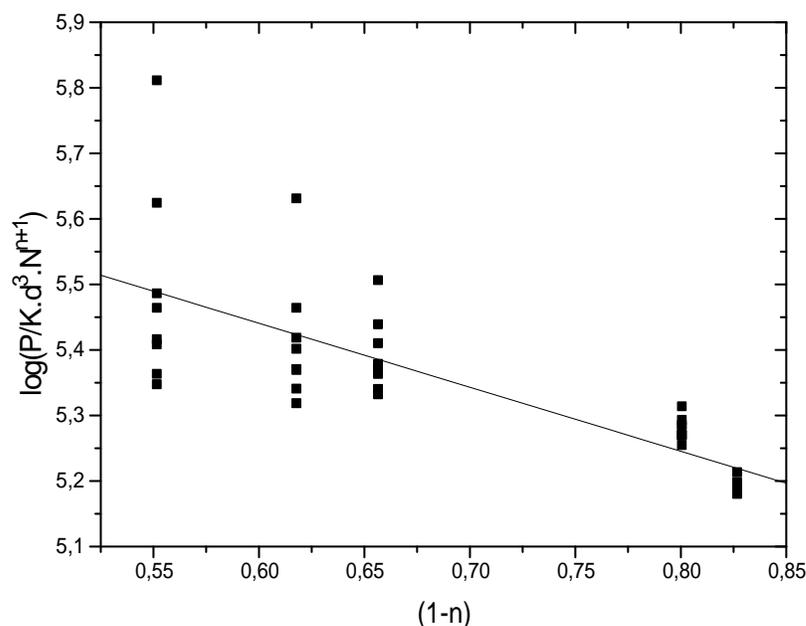


Figura 4.8 – Curva $\log_{10}(P/K.d^3.N^{(n+1)})$ versus $(1-n)$ utilizada na determinação da constante de proporcionalidade (κ').

Através dos coeficientes linear e angular da Figura 4.8, obtêm-se valores de κ' e A iguais a $9,4785 \text{ rad}^{-1}$ e $326610,39 \text{ rad}^{-1}$ para o agitador tipo âncora com relação entre os diâmetros (d/D) igual a 0,76.

A dispersão de dados mostrada na Figura 4.8 também é verificada em trabalho publicado por Rao (1975).

Rieger e Novak (1973) determinaram o valor da constante de proporcionalidade (κ') usando 5 diferentes tipos de agitadores e soluções aquosas de CMC e poliácridamida, misturas de soluções de CMC com xarope de milho e soluções de amido. O valor de κ' encontrado nos experimentos realizados com o agitador tipo âncora com $(d/D) = 0,90$ foi $16,16 \text{ rad}^{-1}$. Estes mesmos autores citam que Nagata et al. (1971) recomendam um valor de κ' igual a 25 rad^{-1} para agitadores do tipo âncora com $(d/D) = 0,95$.

Considerando esses dados, nota-se uma indicação de que o aumento na relação (d/D) causa um aumento no valor da constante de proporcionalidade (κ'), mostrando, assim, que o valor mais baixo da constante obtido neste trabalho, pode estar relacionado com a geometria do sistema.

4.6 Viscosidades das suspensões de cristais de sacarose em soluções aquosas saturadas de sacarose

Curvas de tensão-deformação foram obtidas para as 140 suspensões analisadas.

Cada uma das curvas tensão-deformação foi ajustada pelos modelos de Newton ($\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$) e Lei da Potência ($\sigma = K \cdot \dot{\gamma}^n$), para avaliar o comportamento reológico de cada suspensão.

As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 mostram curvas de viscosidade relativa em função da fração volumétrica de cristais adicionada às suspensões nas temperaturas de 20, 40 e 50°C, respectivamente. Cada curva corresponde a um determinado valor de diâmetro médio dos cristais. As curvas obtidas com os experimentos a 60°C não serão mostradas nesse trabalho, pois os resultados não se mostraram confiáveis, uma vez que as suspensões medidas nessa temperatura tendiam a cristalizar. Esse fato foi observado através da leitura da quantidade de sólidos solúveis no início e no final de cada experimento, que mostrava sempre uma quantidade maior de sólidos solúveis ao final dos experimentos, evidenciando, assim, a ocorrência da cristalização.

O modelo de Newton ajustou-se melhor ao comportamento das suspensões analisadas, o que nos permite afirmar que as suspensões de cristais de sacarose em soluções aquosas saturadas de sacarose comportam-se como fluidos Newtonianos nas faixas de concentração e temperatura avaliadas.

Os valores dos coeficientes angulares obtidos pela regressão linear dos dados de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para cada suspensão testada correspondem às viscosidades das suspensões de cristais de sacarose em soluções aquosas saturadas de sacarose. Os valores das viscosidades

das suspensões analisadas foram transformados em valores de viscosidade relativa (η_r) e são mostrados no Apêndice C.

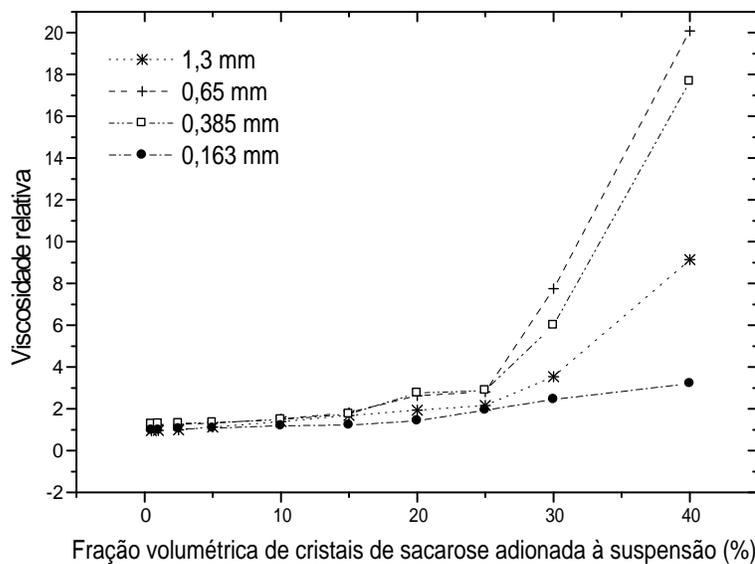


Figura 4.9 – Viscosidades relativas das suspensões de cristais em soluções saturadas de sacarose a 20°C em função das frações volumétricas de cristais adicionadas às soluções.

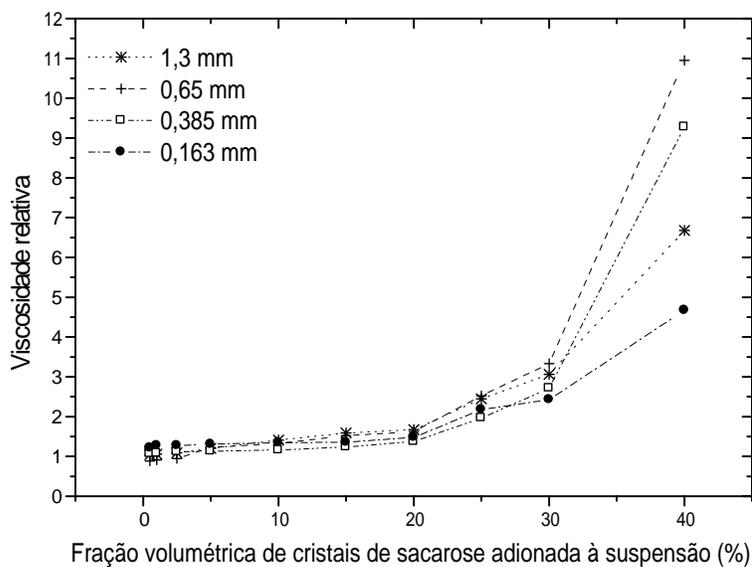


Figura 4.10 – Viscosidades relativas das suspensões de cristais em soluções saturadas de sacarose a 40°C em função das frações volumétricas de cristais adicionadas às soluções.

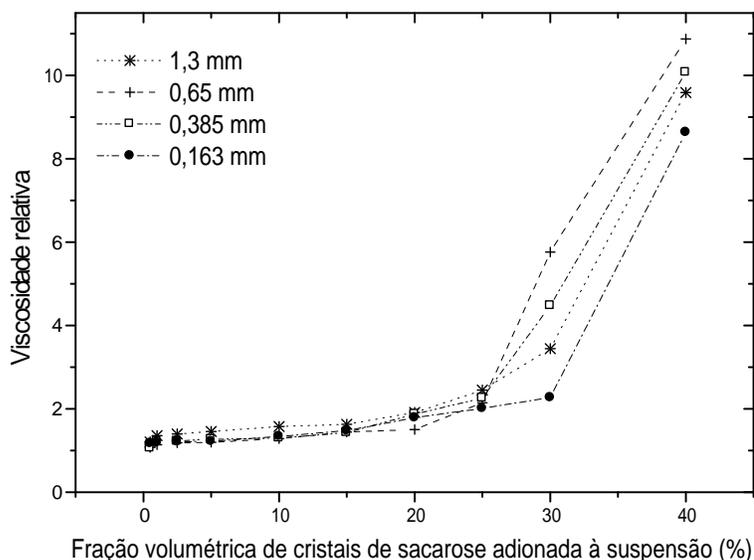


Figura 4.11 – Viscosidades relativas das suspensões de cristais em soluções saturadas de sacarose a 50°C em função das frações volumétricas de cristais adicionadas às soluções.

Metzner (1985) concluiu, em um trabalho realizado com partículas suspensas em polímeros fundidos, que, em suspensões diluídas ($\phi < 20\%$), pequenas mudanças no diâmetro das partículas não exercem influência na viscosidade relativa das suspensões. Esse comportamento pode ser observado nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 para valores de fração volumétrica de cristais entre 0,5 e 25%, onde os valores de viscosidade relativa são muito próximos para uma fração volumétrica fixa, independentemente do tamanho dos cristais. A pequena divergência entre os valores deve-se, provavelmente, a variações experimentais que podem ter ocorrido, principalmente, no preparo da solução saturada, uma vez que, o erro associado à leitura de concentração de sólidos solúveis fica em torno de 1,5%. Já com frações volumétricas de cristais de sacarose iguais a 30 e 40%, nota-se um grande distanciamento entre os valores das viscosidades relativas das suspensões com cristais de diferentes diâmetros. Percebe-se, portanto, que a hipótese de que os diâmetros de cristais não influenciam na viscosidade relativa só é válida para suspensões com baixas frações volumétricas de cristais. Rubio-Hernández et al. (2006), em seus estudos com suspensões aquosas de SiO_2 , Al_2O_3 e TiO_2 , usaram valores de frações volumétricas de partículas entre 0,4 e 1,0% para a determinação da viscosidade intrínseca ($[\eta]$) das suspensões com diferentes valores de pH, o que caracteriza uma faixa de concentrações bem mais restrita em relação à utilizada no presente trabalho. Esses pesquisadores concluíram que quanto mais longe o pH da

suspensão está do seu ponto isoelétrico, maior é o aumento da viscosidade intrínseca, o que evidencia que a viscosidade intrínseca é dependente do pH.

O aumento da viscosidade relativa devido ao aumento da fração volumétrica de sólidos ocorrido nas suspensões com frações volumétricas superiores a 25% também foi observado nos trabalhos de outros autores. Kulkarni et al. (2006), estudando o comportamento reológico de suspensões de CuO em água com fração volumétrica variando de 5 a 15%, quantificaram um aumento exponencial da viscosidade em função da fração volumétrica de sólidos e notou que a viscosidade aumenta mais rapidamente em suspensões com baixas temperaturas. Pelos dados fornecidos no seu artigo, nota-se que o aumento mais expressivo da viscosidade se dá em suspensões com frações volumétricas maiores que 13%. Pabst et al. (2006) concluíram que a viscosidade relativa de suspensões de wollastonites, um mineral também conhecido como silicato de cálcio, com fração volumétrica máxima igual a 25% tende a aumentar com o aumento da fração de sólidos. Li et al. (2006) estudaram o efeito da temperatura sobre o comportamento reológico de suspensões aquosas de SiC e seus resultados mostraram que a viscosidade aumenta com o aumento da temperatura e esse aumento é intensificado com o aumento da concentração de sólidos na suspensão. O estudo da viscosidade de suspensões de partículas de Al_2O_3 dispersas em ácido polimetacrílico e ácido poliacrílico realizado por Lu e Kessler (2006) mostrou que há um aumento muito grande da viscosidade da suspensão com fração volumétrica maior que 30%. Zhou et al. (2006) estudaram suspensões de partículas de $CaCO_3$ dispersas em silicone e também concluíram que um aumento na fração volumétrica de partículas sólidas é responsável pelo aumento na viscosidade das suspensões.

A análise das curvas de viscosidade relativa em função do diâmetro dos cristais de sacarose, apresentadas nas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14, onde cada curva representa uma fração volumétrica fixa, leva à mesma conclusão discutida anteriormente, isto é, pequenas mudanças no diâmetro das partículas não exercem influência na viscosidade relativa das suspensões, desde que a fração volumétrica permaneça constante. Isso pode ser comprovado pelas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 onde, para frações volumétricas até 25%, os valores de viscosidades relativas são praticamente constantes para os diferentes diâmetros de cristais de sacarose, fazendo com que as curvas sejam praticamente paralelas ao eixo das abscissas de cada figura.

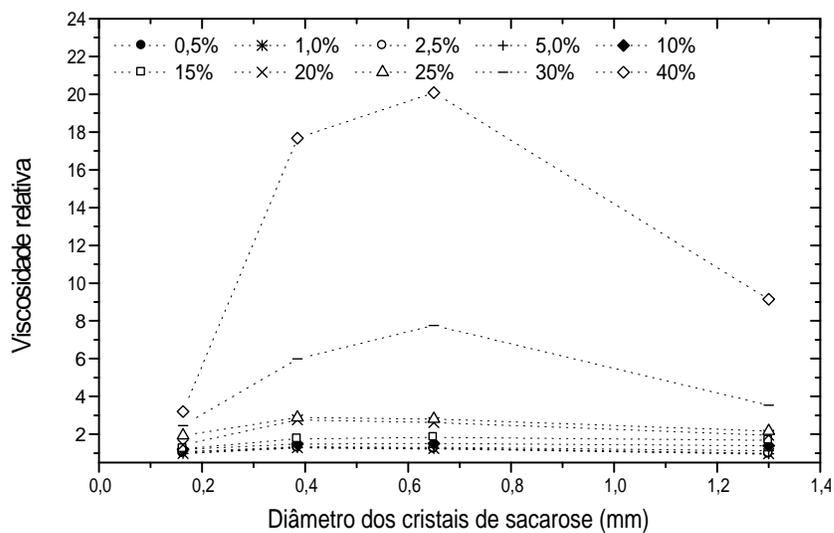


Figura 4.12 – Curvas das viscosidades relativas das suspensões de cristais a 20°C em função dos diâmetros dos cristais.

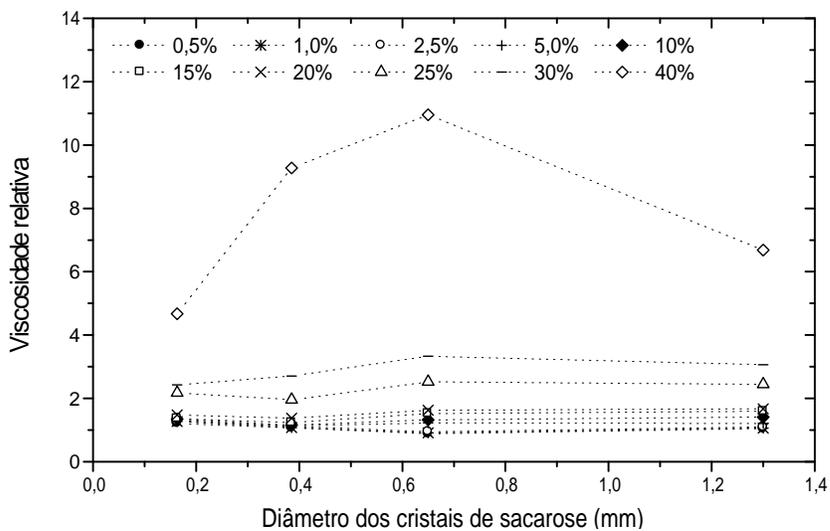


Figura 4.13 – Curvas das viscosidades relativas das suspensões de cristais a 40°C em função dos diâmetros dos cristais.

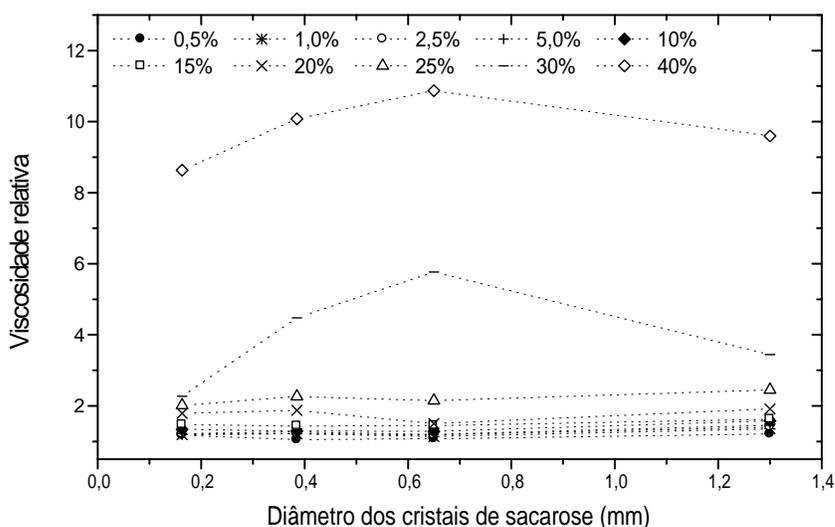


Figura 4.14 – Curvas das viscosidades relativas das suspensões de cristais a 50°C em função dos diâmetros dos cristais.

As Figuras 4.9 a 4.14 também mostram que, para fração volumétrica igual a 40% de cristais de sacarose, o valor da viscosidade relativa diminui com o decréscimo do diâmetro das partículas, exceto para os cristais com diâmetro igual a 1,3 mm. Esse fato provavelmente ocorre devido ao peso da partícula, que faz com que a mesma decante durante o experimento. A decantação das partículas com diâmetro igual a 1,3 mm foi observada em todos os experimentos. Vale ressaltar que se tentou amenizar esse efeito durante a execução dos experimentos efetuando agitação manual das suspensões utilizando cristais com diâmetro igual a 1,3 mm entre os intervalos de leitura dos torques no reômetro de âncora.

As Figuras 4.15 a 4.18 mostram as curvas de viscosidade relativa em função da temperatura das suspensões, onde cada curva representa uma fração volumétrica fixa. Cada figura corresponde a um diâmetro de cristal diferente.

Quando viscosidades relativas de suspensões de cristais de mesmo diâmetro e com a mesma fração volumétrica são comparadas, supõe-se que, em qualquer temperatura, esses valores devam ser iguais, uma vez que o uso da viscosidade relativa elimina o efeito da temperatura. Assim, as curvas das Figuras 4.15 a 4.18 deveriam ser paralelas aos eixos das abscissas de cada figura, o que é claramente observado pelas curvas com frações volumétricas entre 0,5 e 15%. Com frações volumétricas maiores (entre 20 e 40%), percebe-se que ocorre um desvio do comportamento esperado.

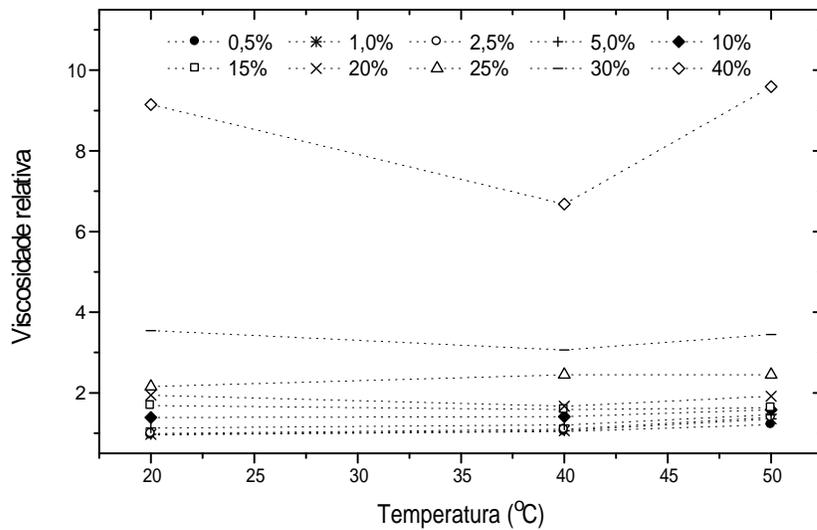


Figura 4.15 – Curvas das viscosidades relativas das suspensões de cristais de sacarose com diâmetro de 1,3 mm em função da temperatura.

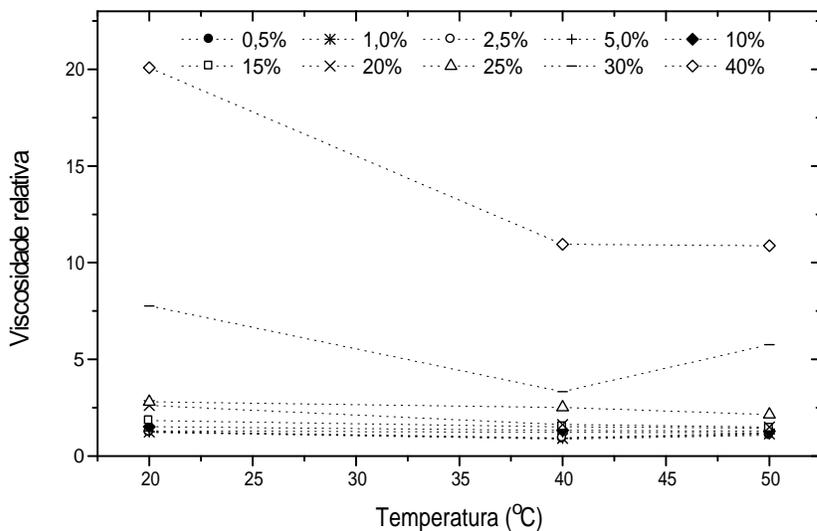


Figura 4.16 – Curvas das viscosidades relativas das suspensões de cristais de sacarose com diâmetro de 0,65 mm em função da temperatura.

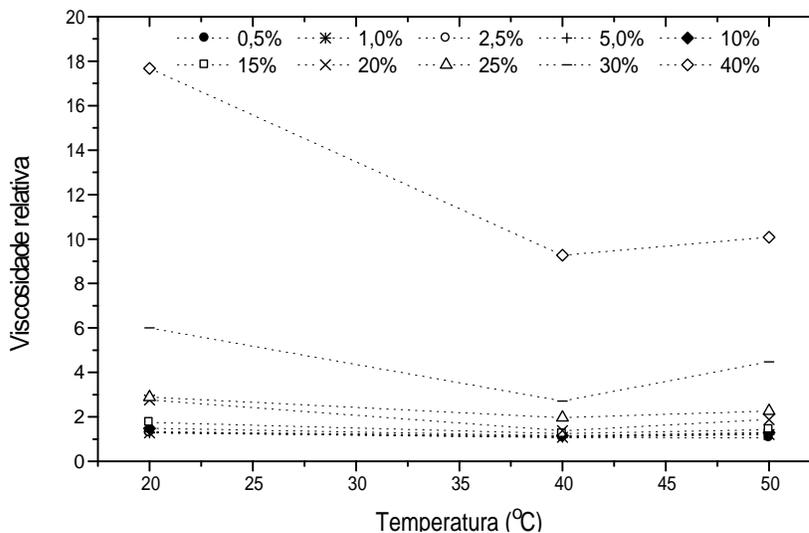


Figura 4.17 - Curvas das viscosidades relativas das suspensões de cristais de sacarose com diâmetro de 0,385 mm em função da temperatura.

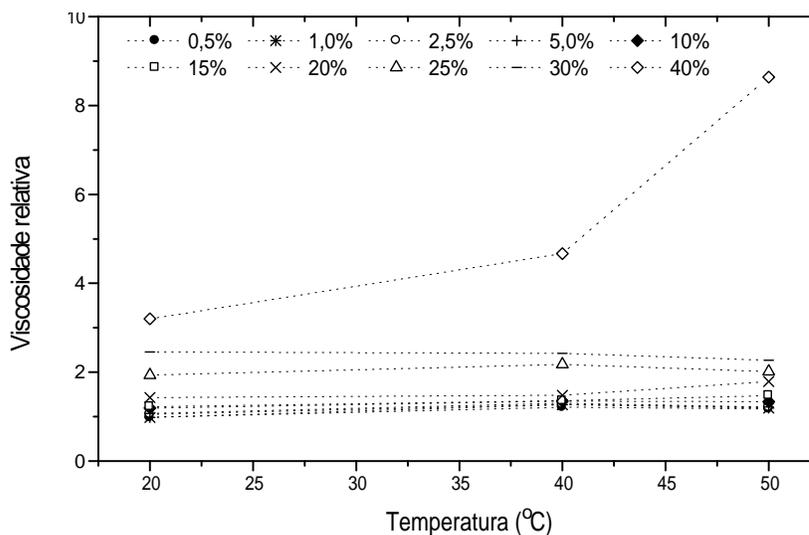


Figura 4.18 – Curvas das viscosidades relativas das suspensões de cristais de sacarose com diâmetro de 0,163 mm em função da temperatura.

4.7 Modelamento dos dados experimentais

Diversas equações apresentadas no item 2.7 deste trabalho foram ajustadas aos valores de viscosidade relativa obtidos experimentalmente.

Inicialmente, os valores de viscosidade de todas as suspensões trabalhadas foram usados no ajuste dos modelos. Com isso, percebeu-se que os alguns valores atrapalhavam o ajuste, o que fez com que se optasse por trabalhar somente com os dados das suspensões compostas por soluções saturadas com temperaturas iguais a 20, 40 e 50°C e com frações volumétricas de sólidos variando de 0,5% a 25%. A Figura 4.19 ilustra os dados experimentais que serviram para ajustar os modelos propostos.

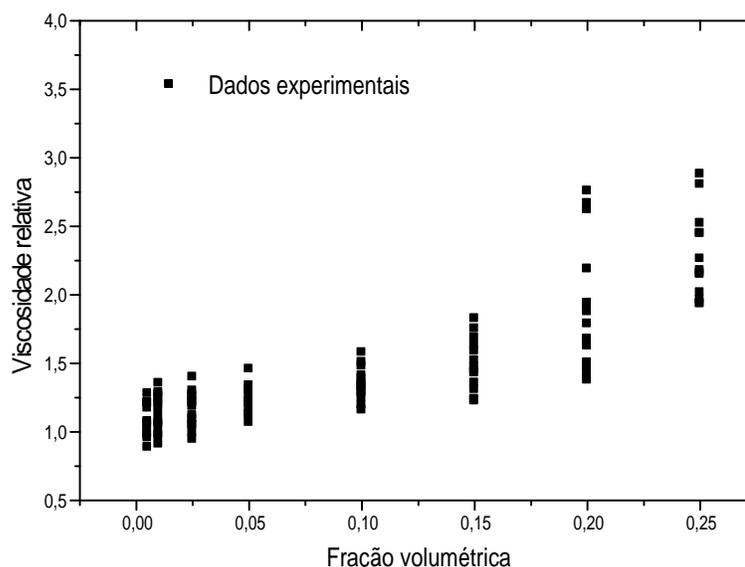


Figura 4.19 – Viscosidade relativa em função da fração volumétrica de sólidos das suspensões de cristais de sacarose de diferentes diâmetros em soluções aquosas saturadas de sacarose nas temperaturas de 20, 40 e 50°C.

A primeira tentativa foi ajustar o modelo proposto por Einstein (Equação 2.26), porém o resultado não se mostrou favorável. Com essa mesma equação, o valor da viscosidade intrínseca ($[\eta]$) foi calculado para as soluções com frações volumétricas até 25%. O valor encontrado foi 4,55, que é um valor de viscosidade intrínseca muito próximo do valor usado no modelo de Bacinskij (Equação 2.28). O mesmo fato foi observado nos trabalhos de Pabst et al. (2006) e de Nývlt (1962 e 2000) apud Pabst et al.(2006).

Pabst et al. (2006) ajustaram os modelos de Krieger (Equação 2.29) e de Maron-Pierce (equação 2.30) aos dados de viscosidade relativa obtidos em experimentos com suspensões de dois tipos de amidos e dois tipos de silicato de cálcio dispersos em soluções de sacarose a 60 °Brix. Ambos os modelos foram bem

ajustados aos dados de viscosidade relativa e mostraram valores de viscosidade intrínseca próximos de 4,55.

Daubert et al. (2006), estudando a caracterização reológica de dispersões de proteínas do soro, concluíram que o valor de viscosidade intrínseca igual a 2,5 sugerido pela equação de Einstein não foi capaz de descrever os seus dados de viscosidade relativa. Para um bom ajuste do modelo de Einstein, os autores usaram valores de viscosidade intrínseca variando de 7,3 a 24,3, dependendo do tamanho das partículas usadas.

Apesar do valor de viscosidade intrínseca igual a 4,5 se mostrar favorável ao ajuste do modelo aos dados experimentais do presente trabalho, a curva obtida não mostrou um bom resultado, pois, para um bom ajuste, percebe-se que a curva não pode ser uma equação de 1º grau. Com isso, nota-se que as equações do tipo do modelo de Einstein (equações de 1º grau) não podem ser ajustadas aos dados desse trabalho. Então, a possibilidade do uso do modelo proposto por Happel (Equação 2.27) também foi excluída. Apenas como ilustração do que foi dito, a Figura 4.20 mostra o resultado do ajuste dos modelos citados aos dados de viscosidade relativa das suspensões analisadas.

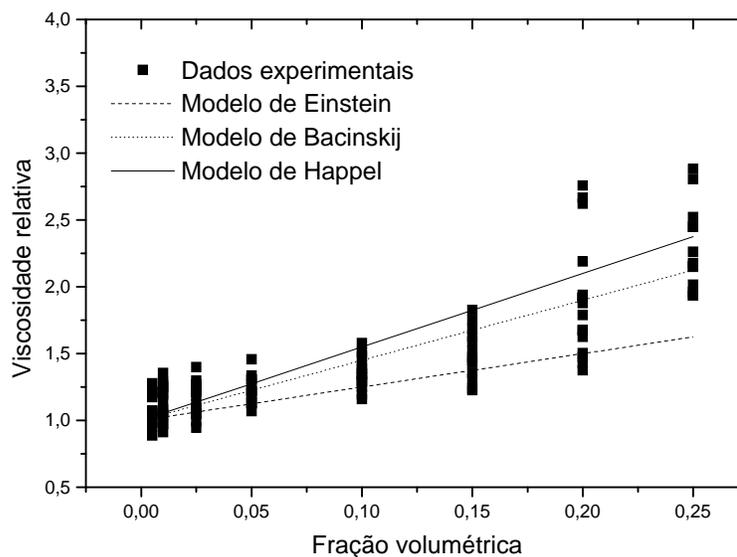


Figura 4.20 – Ajuste dos modelos de Einstein, Bacinskij e Happel aos valores experimentais.

Em seguida, iniciaram-se tentativas de ajustar os outros modelos propostos no item 2.7 aos dados obtidos experimentalmente.

Os modelos que apresentaram os resultados mais favoráveis foram os de Krieger-Dougherty (Equação 2.29), de Brinckman (Equação 2.32) e o de Metzner (Equação 2.34).

Para o modelo de Krieger-Dougherty, os valores dos parâmetros ϕ_m (máxima fração volumétrica de empacotamento) e $[\eta]$ (viscosidade intrínseca) obtidos através de regressão não-linear foram, respectivamente, 0,612 e 2,544 e o valor de RMS foi de aproximadamente 13%. Esses valores foram menores que os obtidos por Pabst et al. (2006), os quais obtiveram valores de ϕ_m e $[\eta]$ por volta de 55 e 4,5, respectivamente. O trabalho com suspensões de partículas esféricas de alumínio com diâmetro médio de 65 nm, publicado por Studart et al. (2006), mostrou resultados bem próximos aos obtidos neste trabalho. Esses autores usaram valores iguais a 0,63 e 2,5, respectivamente, para o ajuste do modelo de Krieger aos dados de viscosidade relativa das suspensões. Já Mary et al. (2006) não obteve sucesso no ajuste desse modelo aos seus dados de viscosidade relativa de suspensões de partículas ultrafinas de alumínio, provavelmente devido às interações entre as partículas e à formação de aglomerados de partículas. É importante lembrar que esse modelo é recomendado somente para partículas esféricas, o que não é o caso do material em estudo.

O modelo de Brinkman também foi bem ajustado aos dados experimentais, apresentando valor de RMS de cerca de 13%. Nenhum trabalho foi encontrado na literatura com o ajuste desse modelo para poder ser comparado com o ajuste realizado neste trabalho. Sabe-se que os autores também recomendam o uso desse modelo em suspensões de partículas esféricas.

Para o modelo de Metzner, o valor do parâmetro B foi 0,745 e o valor de RMS foi de aproximadamente 14%. Lu et al. (2006) ajustaram esse modelo aos seus dados de viscosidade relativa de suspensões de nanopartículas de Al_2O_3 e obtiveram valores do parâmetro B com a mesma ordem de grandeza encontrada no presente estudo.

A Figura 4.21 mostra o resultado do ajuste dos modelos citados anteriormente aos dados de viscosidade relativa das suspensões analisadas.

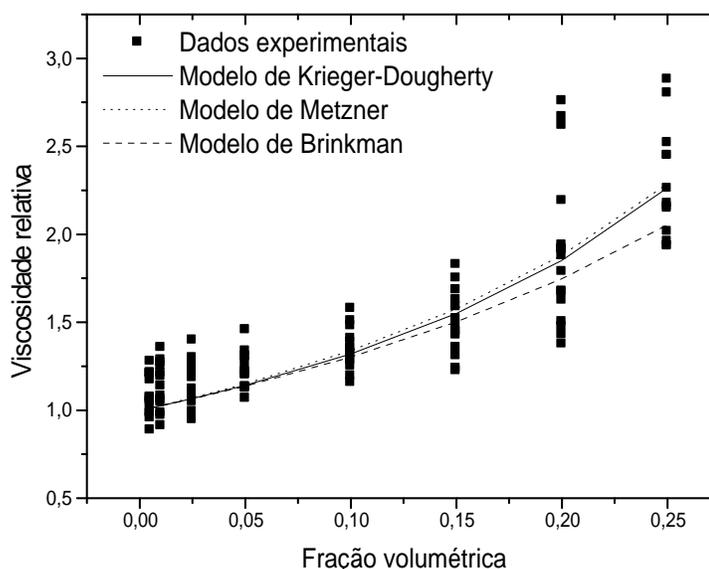


Figura 4.21 – Ajuste dos modelos de Krieger-Dougherty, de Metzner e de Brinckman aos valores experimentais.

Pela análise da figura acima, nota-se que os três modelos usados forneceram resultados de ajuste satisfatórios, sendo que os modelos de Krieger-Dougherty e de Metzner forneceram resultados bastante similares.

Apesar dos três modelos fornecerem resultados satisfatórios, o modelo de Metzner parece ser o mais adequado para o ajuste dos dados, pois é o único recomendado para partículas não esféricas, que é o caso dos cristais de sacarose usados no presente estudo.

Após uma intensa pesquisa bibliográfica, notou-se que não existem trabalhos publicados que possam ser realmente comparados com os resultados obtidos, pois todos os trabalhos encontrados tratam de suspensões de partículas com diâmetros menores que os usados nas suspensões de cristais de sacarose. Além disso, os trabalhos de suspensões geralmente abordam outros assuntos, principalmente a influência das forças entre as partículas carregadas eletricamente na viscosidade das suspensões, e somente comentam sobre os ajustes realizados. Outra dificuldade foi encontrar trabalhos com partículas não-esféricas e de tamanhos semelhantes aos usados nesse trabalho. O único trabalho encontrado com partículas cúbicas foi o estudo das propriedades reológicas do carbonato de cálcio realizado por Zhou et al. (2006). Porém, nesse trabalho, os autores se concentraram apenas na determinação do comportamento reológico das suspensões com

partículas de carbonato de cálcio de diferentes tamanhos e não na influência do tamanho e da concentração dessas partículas na viscosidade das suspensões.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

As principais conclusões deste trabalho são apresentadas a seguir.

- Quanto às soluções aquosas saturadas de sacarose:
 - Todas as soluções aquosas saturadas de sacarose na faixa de temperatura de 0 a 65°C apresentaram comportamento reológico do tipo Newtoniano, com valores de viscosidade situando-se entre 0,415 e 0,066 Pa.s.
 - A dependência da viscosidade das soluções de sacarose em função da temperatura pode ser adequadamente descrita pelo modelo de Arrhenius.

- Quanto ao agitador tipo âncora:
 - Os valores das constantes κ' e A do agitador tipo âncora são iguais a 9,4785 rad⁻¹ e 326610,39 rad⁻¹, respectivamente.

- Quanto às suspensões de cristais de sacarose em soluções aquosas saturadas de sacarose:
 - As suspensões de cristais de sacarose em soluções aquosas saturadas de sacarose comportam-se como fluidos Newtonianos nas faixas de concentração e temperatura avaliadas.
 - Pequenas mudanças no diâmetro das partículas não exercem influência na viscosidade relativa das suspensões com fração volumétrica de cristais entre 0,5 e 25%.
 - Os modelos que se ajustaram melhor aos dados de viscosidade relativa das suspensões foram os de Krieger-Dougherty, de Brinckman e o de Metzner, os quais são apresentados a seguir.

- Modelo de Krieger-Dougherty:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \quad \left\{ \begin{array}{l} \phi_m = 0,612 \\ [\eta] = 2,544 \\ \text{RMS} = 13\% \end{array} \right.$$

- Modelo de Brinckman:

$$\eta_r = \frac{1}{(1 - \phi)^{2,5}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{RMS} = 13\% \end{array} \right.$$

- Modelo de Metzner:

$$\eta_r = \left[1 - \left(\frac{\phi}{B}\right)\right]^{-2} \quad \left\{ \begin{array}{l} B = 0,745 \\ \text{RMS} = 14\% \end{array} \right.$$

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Usar outros tipos de agitadores e comparar com os resultados obtidos com o agitador tipo âncora.

- Explorar uma faixa de temperatura maior que 65°C na caracterização reológica das soluções saturadas de sacarose e das suspensões.

- Aplicar os resultados dos ajustes dos modelos a ensaios reais de cristalização.

- Construir o copo do reômetro de âncora com material transparente para que tudo o que acontece durante o processo de determinação da viscosidade das suspensões possa ser observado, contribuindo para uma melhor discussão dos resultados obtidos.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUADO, M.A. e IBARZ, A. Variación de la densidad de un zumo de manzana con la temperatura y la concentración. Alimentación. Equipos y Tecnología, 98, p. 209-216, 1988.

AGUILERA, J.M. e STANLEY, D.W. Microstrutural Principles of Food Processing and Engineering, 2nd ed. 432 p., Aspen Publishers, Inc., Gaithersburg, 1999.

AHMAD, F.B. e WILLIAMS, P.A. Effect of sugars on the thermal and rheological properties of sago starch. Biopolymers, 50(4), p. 401-412, 1999.

ARAÚJO, B.M.M. Influência de Impurezas na Cinética de Cristalização de Sacarose Avaliada Através da Reologia de Solução de Sacarose. 2003. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2003.

ASTOLFI FILHO, Z. Encapsulação de Sucos de Frutas por Co-Cristalização com Sacarose. 2003. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2003.

AWAD, A. e CHEN, A.C. A new generation of sucrose products made by cocrystallization. Food Technology, 47, p. 146-148, 1993.

BAI, T. C.; YAN, G. B. Viscosity B-coefficients and activation parameters for viscous flow of a solution of heptanedioic acid in aqueous sucrose solution. Carbohydrate Research, 338, p. 2921-2927, 2003.

BE MILLER, J.N.; WHISTLER, R.L. Industrial Gums: Polysaccharides and their Derivatives, 642 p., Academic Press, San Diego, 1993.

BHANDARI, B.; D'ARCY, B.; CHOW, S. Rheology of selected australian honeys. Journal of Food Engineering, 41, p. 65-68, 1999.

BUBNIK, Z.; KADLEC, P.; URBAN, D.; BRUHNS, M. Solutions of pure saccharides. In: Sugar Technologists Manual, ed. Bartens, 8th ed., Grafische Kunstanstalt & Verlag Jos., Germany, p. 124-145, 1995.

CASTELL-PEREZ, M.E. e STEFFE, J.F. Evaluating Shear Rates for Power Law Fluids in Mixer Viscometry. Journal of Texture Studies, 21, p. 439-453, 1990.

CHEN, J.C.P. e CHOU, C.C. Cane Sugar Handbook: A Manual for Cane Sugar Manufacturers and Their Chemists, 12th ed., 1120 p. John Wiley & Sons, Inc., Houston, 1993.

CHIRIFE, J. e BUERA, M.P. A simple model for predicting the viscosity of sugar and oligosaccharide solutions. Journal of Food Engineering, 33, p. 221-226, 1997.

CHOI, G.R. e KRIEGER, I.M. Rheological studies on sterically stabilized model dispersions of uniform colloidal spheres II. Steady-shear viscosity. Journal of Colloid and Interface Science, 113, p. 101-113, 1986.

CHOPLIN, L.; CHAVEZ-MONTES, B.E.; SCHAER, E. Rheo-reactor for studying food processes: specific cases of foaming and freezing. In: Engineering and Food for the 21st Century, ed. Welti-Chanes, J.; Barbosa-Cánovas, G.V.; Aguilera, J.M., CRC Press, Boca Raton, p. 447-462, 2002.

DAUBERT, C.R.; HUDSON, H.M.; FOEGEDING, E.A.; PRABHASANKAR, P. Rheological characterization and eletrokinetic phenomena of charged whey protein dispersions of defined sizes. LWT, 39, p. 206-215, 2006.

GARCIA, E.E.C.; ARDITO, E.F.G.; GROSSO, C.R.F.; LEITE, R.S.S.F.; SAVITCI, L.A.; GASPARINO FILHO, J.; PINTO NETO, M. O uso de polietileno de baixa densidade (PEBD) para embalagem de até 5 Kg de açúcar cristal e refinado. CETEA/ITAL, Setembro, 8 p., 1992.

GRATÃO, A.C.; BERTO, M.I.; SILVEIRA JÚNIOR, V. Reologia de açúcar líquido invertido: influência da temperatura na viscosidade. Ciência e Tecnologia de Alimentos, 24(4), p. 652-656, 2004.

HARTEL, R.W. Solid-liquid equilibrium. In: Physical Chemistry of Foods, ed. Schwartzberg, H.G., Hartel, R. W., AVI Publishing Co., Westport, p. 47-81, 1992.

HOLDSWORTH, S.D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behavior of fluid food products. Journal of Texture Studies, 2, p. 393-418, 1971.

IBARZ, A. e MIGUELSANZ, R. Variation with temperature and soluble solids concentration of the density of a depectinised and clarified pear juice. Journal of Food Engineering, 10, p. 319-323, 1989.

JEFFERY, G.B. The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid. Proc. R. Soc. Lond. A., 102, p. 161-179, 1922.

KATAOTA, T.; KITANO, T.; SASAHARA, M.; NISHIJIMA, K. Rheology Acta, 17, p. 149-155, 1978.

KITANO, T.; KATAOTA, T.; SHIROTA, T. An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various inorganic fillers. Rheology Acta, 20, p. 207-209, 1981.

KRIEGER, I.M. e ELROD, H. Direct determination of the flow curves of non-Newtonian fluids. B. Shearing rate in the concentric cylinder viscometer. Journal of Applied Physics, 24, p.134-136, 1953.

KRIEGER, I.M. e DOUGHERTY, T.J. A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. Transactions of the Society of Rheology, 3, p. 137-152, 1959.

KRIEGER, I.J. Rheology of polymer colloids. In: Polymer Colloids, BUSCALL, R.; CORNER, T.; STAGEMAN, J.F. (eds.) New York, Elsevier Applied Science, p. 219-246, 1985.

KULKARNI, D.P.; DAS, D.K.; CHUKWU, G.A. Temperature dependent rheological property of copper oxide nanoparticles suspension (nanofluid). Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 6, p. 1150-1154, 2006.

LAZARIDOU, A.; BILIADERIS, C.G.; BACANDRITSOS, N.; SABATINI, A.G. Composition, thermal and rheological behaviour of selected greek honeys. Journal of Food Engineering, 64, p. 9-21, 2004.

LEWICKI, P.P. Raoult's law based food water sorption isotherm. Journal of Food Engineering, 43, 31-40, 2000.

LI, W.; ZHANG, Q.; GU, M.; JIN, Y. Effect of temperature on rheological behavior of silicon carbide aqueous suspension. Ceramics International, 32, p. 761-765, 2006.

LU, K. e KESSLER, C. Colloidal dispersion and rheology study of nanoparticles. Journal of Materials Science, 41, p. 5613-5618, 2006.

MACKEY, K.L.; MORGAN, R.G.; STEFFE, J.F. Effects of shear-thinning behavior on mixer viscometry techniques. Journal of Texture Studies, 18, p. 231-240, 1987.

MARY, B.; DUBOIS, C.; CARREAU, P.J.; BROUSSEAU, P. Rheological properties of suspensions of polyethylene-coated aluminum nanoparticles. Rheological Acta, 45, p. 561-573, 2006.

MATHLOUTHI, M. e GÉNOTELLE, J. Rheological properties of sucrose solutions and suspensions. In: MATHLOUTHI, M. e REISER, P. (eds.) Sucrose. Properties and Applications, Blackie Academic & Professional, London, p. 126-154, 1995.

MAZZOTTI, H.B. Viscosidades de Soluções de Açúcares em Função da Temperatura e da Concentração. 2005. 58 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2005.

METZNER, A.B. e OTTO, R.E. Agitation of non-Newtonian fluids. American Institute of Chemical Engineers Journal, 3, p. 3-10, 1957.

METZNER, A.B. Rheology of suspensions in polymeric liquids. Journal of Rheology, 29, p. 739-775, 1985.

MEWIS, J. Flow behaviour of concentrated suspensions: predictions and measurements. International Journal of Mineral Processing, 44-45, p. 17-27, 1996.

MORISON, K.R. e MACKAY, F.M. Viscosity of lactose and whey protein solutions. International Journal of Food Properties, 4(3), p. 441-454, 2001.

NAGATA, S.; NISHIKAWA, M.; TADA, H.; GOTOH, S. Chemical Engineering, 4, p. 72, 1971.

PABST, W.; GREGOROVÁ, E.; BERTHOLD, C. Particle shape and suspension rheology of short-fiber systems. Journal of European Ceramic Society, 26, p. 149-160, 2006.

PARKINSON, C.; MATSUMOTO, S.; SHERMAN, P. The influence of particle-size distribution on the apparent viscosity of non-Newtonian dispersed system. Journal of Colloid and Interface Science, 33, p. 150-160, 1970.

PEREIRA, A.G. Cristalização de Sacarose em Leito Vibro-Jorrado. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG, 144 p, 1997.

PERRY, R., CHILTON, C. Manual de Engenharia Química, 5^a ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1986.

QUINTAS, M.; BRANDÃO, T.R.S.; SILVA, C.L.M.; CUNHA, R.L. Rheology of supersaturated sucrose solutions. Journal of Food Engineering, 77 (4), p. 844-852, 2006.

RAO, M.A. Measurement of flow properties of food suspensions with a mixer. Journal of Texture Studies, 6, p. 533-539, 1975.

RAO, M.A. Rheological properties of fluid foods. In: Rao, M. A.; Rizvi, S. S. H. (eds.) Engineering Properties of Foods, Marcel Dekker, New York, p. 1-47, 1986.

RAO, M.A. Role of solids fraction in rheology of dispersions. In: Rheology of fluid and semisolid foods, ed. Aspen Publication, Gaithersburg, Maryland, p. 35-41, 1999.

RAVENTÓS, M.; HERNÁNDEZ, E.; AULEDA, J.; IBARZ, A. Concentration of aqueous sugar solutions in a multi-plate cryoconcentrator. Journal of Food Engineering, 79 (2), p. 577-585, 2007.

REISER, P.; BIRCH, G.C.; MATHLOUTHI, M. Physical properties. In: MATHLOUTHI, M. e REISER, P. (eds.) Sucrose. Properties and Applications, Blackie Academic & Professional, London, p. 186-222, 1995.

RIEGER, F. e NOVAK, V. Power consumption of agitators in highly viscous non-Newtonian liquids. Trans. Inst. Chem. Eng., 51, p. 105-111, 1973.

RUBIO-HERNÁNDEZ, F.J.; AYÚCAR-RUBIO, M.F.; VELÁSQUEZ-NAVARRO, J.F.; GALINDO-ROSALES, F.J. Intrinsic viscosity of SiO₂, Al₂O₃ and TiO₂ aqueous suspensions. Journal of Colloid and Interface Science, 298, p. 967-972, 2006.

SAGGIN, R. e COUPLAND, J.N. Rheology of xanthan / sucrose mixtures at ultrasonic frequencies. Journal of Food Engineering, 65 (1), p. 49-53, 2004.

SAUNDERS, F.L. Rheological properties of monodisperse latex systems I. Concentration dependence of relative viscosity. Journal of Colloid and Interface Science, 16, p.13-22, 1961.

STEFFE, J.F. Rheological Methods in Food Process Engineering, Freeman Press, East Lansing, 418 p, 1996.

STUDART, A.R.; AMSTAD, E.; ANTONI, M.; GAUCKLER, L.J. Rheology of Concentrated Suspensions Containing Weakly Attractive Alumina Nanoparticles. Journal of American Ceramic Society, 89(8), p.2418–2425, 2006.

TABILO-MUNIZAGA, G.; BARBOSA-CANOVAS, G.V. Rheology for the Food Industry. Journal of Food Engineering, 67, p. 147-156, 2004.

TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V.R.N.; YAMASHITA, F. Friction factors and rheological properties of orange juice. Journal of Food Engineering, 40(1-2), p. 101-106, 1999.

TELIS-ROMERO, J.; CABRAL, R.A.F.; GABAS, A.L.; TELIS, V.R.N. Rheological properties and fluid dynamics of coffee extract. Journal of Food Process Engineering, 24 (4), p. 217-230, 2001.

ULBRECHT, J.J. e CARREAU, P. Mixing of viscous non-Newtonian fluids. In: ULBRECHT, J.J. e PATTERSON, G.K. Mixing of Liquids by Mechanical Agitation, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1985.

VAN HOOK, A. The place of viscosity in sugar boiling and crystallizing. Sugar Journal, 14(8), p. 9-10, 32, 1952.

VÉLEZ-RUIZ, J. Relevance of rheological properties in food process engineering. In: Welti-Chanes, J.; Barbosa-Cánovas, G.V.; Aguilera, J.M. (eds.), Engineering and Food for the 21st Century, CRC Press, Boca Raton, p. 307-326, 2002.

VITALI, A.A. Comportamento reológico de purê de goiaba (*Psidium guajava* L.) em função da concentração e temperatura. 1981. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1981.

WAGENBRETH, H., TOTH, H., KOZDON, A. New measurements of the density of aqueous sucrose solutions. PTB-Mitteilungen, 98 (3), p. 198-205, 1988.

WILLIAMS, M.L., LANDEL, R.F., FERRY, J.D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. Journal of the American Chemical Society, 77, 3701-3707, 1955.

WHITE, F.M. Viscous Fluid Flow. McGraw Hill Publication, NY (1991).

YANG, J., LI, D., WANG, H., WANG, X., YANG, X., LU, L. Effect of particle size of starting material TiO₂ on morphology and properties of layered titanates. Materials Letters, 50, p. 230-234, 2001.

YANNIOTIS, S.; SKALTSI, S.; KARABURNIOTI, S. Effect of moisture content on the viscosity of honey at different temperatures. Journal of Food Engineering, 72, p. 372-377, 2006.

ZAINAL, B. S.; RAHMAN, R. A.; ARIFF, A. B.; SAARI, B. N.; ASBI, B.A. Effects of temperature on the physical properties of pink guava juice at two different concentrations. Journal of Food Engineering, 43(1), p. 55-59, 2000.

ZHOU, Y.; WANG, S.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; JIANG, X.; YI, D. Rheological properties of PDMS filled with CaCO₃: the effect of filler particle size and concentration. Journal of Applied Polymer Science, 101, p. 3395-3401, 2006.

ZURITZ, C.A.; MUÑOZ PUNTES, E.; MATHEY, H. H.; PÉREZ, E. H.; GASCÓN, A.; RUBIO, L.A.; CARULLO, C.A.; CHERNIKOFF, R.E.; CABEZA, M.S. Density, viscosity and coefficient of thermal expansion of clear grape juice at different soluble solid concentrations and temperatures. Journal of Food Engineering, 71(2), p. 143-149, 2005.

APÊNDICE A – Viscosidades médias das soluções saturadas de sacarose

Temperatura (°C)	Concentração de Saturação		η (Pa.s)
	C* (g/g de água)	C* (g/100g de solução)	
0	1,8127	64,45	0,41464 ± 0,00559
5	1,8489	64,9	0,36375 ± 0,01444
10	1,8926	65,43	0,35131 ± 0,02790
15	1,9443	66,04	0,25108 ± 0,02946
20	2,0047	66,72	0,18030 ± 0,00362
25	2,0741	67,47	0,17656 ± 0,02163
30	2,1535	68,29	0,12916 ± 0,00728
35	2,2435	69,17	0,11713 ± 0,01307
40	2,345	70,10	0,10496 ± 0,00870
45	2,4589	71,09	0,09538 ± 0,00264
50	2,5863	72,12	0,08603 ± 0,00261
55	2,7282	73,18	0,08425 ± 0,00733
60	2,8857	74,26	0,08342 ± 0,00761
65	3,0598	75,37	0,06566 ± 0,00608

APÊNDICE B – Dados das soluções aquosas de carboximetilcelulose (CMC)
para a determinação das constantes κ' e A

COMPOSIÇÃO CMC (%)	1-n (-)	M_T (N.m)	N (rad/s)	$\left(\frac{P}{K.d^3.N^{(n+1)}}\right)$	$\log_{10}\left(\frac{P}{K.d^3.N^{(n+1)}}\right)$
0,25	0,55209	9,2	2,5434	221849,60801	5,34606
		10	2,826	230025,29734	5,36178
		13,3	4,239	255125,69798	5,40675
		14,2	4,71	259833,81609	5,41470
		19	7,065	289926,48642	5,46229
		21,7	8,478	305160,24395	5,48453
		37,5	14,13	419499,27427	5,62273
		75	25,434	644795,65419	5,80942
0,50	0,61825	26,3	2,5434	207573,69539	5,31717
		28,8	2,826	218343,9357	5,33914
		35,9	4,239	233141,86002	5,36762
		37,5	4,71	233931,74159	5,36909
		47	7,065	251149,8402	5,39993
		52,4	8,478	261179,38478	5,41694
		70,7	14,13	289958,77826	5,46234
		130	25,434	426000,31562	5,62941
0,75	0,65698	60,8	2,5434	214065,37798	5,33055
		64,2	2,826	218012,87716	5,33848
		77,8	4,239	229892,01753	5,36152
		82,1	4,71	233986,99359	5,36919
		96,1	7,065	238324,73799	5,37717
		110	8,478	256258,14067	5,40868
		140	14,13	273724,99918	5,43731
		200	25,434	319633,91073	5,50465
1,50	0,80107	365	2,5434	179146,3814	5,25321
		385	2,826	185043,30118	5,26727
		418	4,239	185335,70132	5,26796
		428	4,71	185833,51237	5,26912
		476	7,065	190659,03254	5,28026
		498	8,478	192365,97131	5,28413
		561	14,13	195762,45217	5,29173
		661	25,434	205204,3842	5,31219
2,00	0,82729	535	2,5434	150741,66875	5,17823
		545	2,826	150790,25053	5,17837
		590	4,239	152200,49006	5,18242
		600	4,71	151989,12449	5,18181
		655	7,065	154699,83183	5,18949
		675	8,478	154481,65782	5,18888
		750	14,13	157151,63886	5,19632
		860	25,434	162805,09346	5,21167

APÊNDICE C – Viscosidades relativas das suspensões de cristais de sacarose em soluções aquosas saturadas de sacarose

Apêndice C.1 – Viscosidades das suspensões a 20°C.

Composição das suspensões		Viscosidade Relativa	R ²
ø (mm)	Fr (%)		
1,3	0,5	0,9561	0,99343
	1	0,97217	0,99323
	2,5	0,99311	0,99172
	5	1,13226	0,99275
	10	1,38775	0,99305
	15	1,68469	0,99152
	20	1,93932	0,99834
	25	2,1578	0,98977
	30	3,53923	0,95044
	40	9,14775	0,97605
0,65	0,5	1,20901	0,99377
	1	1,25051	0,99443
	2,5	1,25403	0,99431
	5	1,30795	0,99409
	10	1,50862	0,99457
	15	1,82731	0,99090
	20	2,62016	0,99772
	25	2,80359	0,99303
	30	7,75635	0,98577
	40	20,08746	0,97597
0,385	0,5	1,2783	0,99483
	1	1,28534	0,99395
	2,5	1,29906	0,99507
	5	1,33593	0,99311
	10	1,48082	0,99580
	15	1,75134	0,99698
	20	2,75838	0,99586
	25	2,88142	0,99513
	30	5,9987	0,99536
	40	17,67334	0,99566
0,163	0,5	0,98279	0,99525
	1	0,98479	0,99431
	2,5	1,05049	0,99590
	5	1,06857	0,99533
	10	1,19524	0,99521
	15	1,22508	0,99744
	20	1,43021	0,99778
	25	1,93459	0,99535
	30	2,45216	0,99598
	40	3,20327	0,99942

Apêndice C.2 – Viscosidades das suspensões a 40°C.

Composição das suspensões		Viscosidade Relativa	R ²
ø (mm)	Fr (%)		
1,3	0,5	1,04095	0,99708
	1	1,06003	0,99116
	2,5	1,09357	0,98825
	5	1,20567	0,98961
	10	1,40875	0,99389
	15	1,58848	0,99066
	20	1,67241	0,99219
	25	2,44729	0,99780
	30	3,06392	0,99112
	40	6,68075	0,99475
0,65	0,5	0,88772	0,99299
	1	0,91199	0,99210
	2,5	0,94571	0,99415
	5	1,22253	0,99383
	10	1,32481	0,99363
	15	1,51973	0,99425
	20	1,6259	0,96209
	25	2,52196	0,99549
	30	3,3287	0,99688
	40	10,95201	0,99726
0,385	0,5	1,07041	0,99499
	1	1,08134	0,99547
	2,5	1,1197	0,99648
	5	1,13396	0,99335
	10	1,15842	0,99325
	15	1,2381	0,99267
	20	1,37576	0,99479
	25	1,96072	0,99690
	30	2,71002	0,99826
	40	9,27867	0,99622
0,163	0,5	1,21364	0,99132
	1	1,26941	0,99106
	2,5	1,272	0,99359
	5	1,30387	0,99337
	10	1,35038	0,99327
	15	1,35686	0,99265
	20	1,47675	0,99588
	25	2,17658	0,99592
	30	2,42394	0,99826
	40	4,66945	0,99944

Apêndice C.3 – Viscosidades das suspensões a 50°C.

Composição das suspensões		Viscosidade Relativa	R ²
ø (mm)	Fr (%)		
1,3	0,5	1,20772	0,99501
	1	1,35577	0,99678
	2,5	1,39893	0,99558
	5	1,45777	0,98631
	10	1,57877	0,98792
	15	1,6273	0,98859
	20	1,91667	0,99395
	25	2,44786	0,99501
	30	3,44559	0,98899
	40	9,59467	0,99848
0,65	0,5	1,07516	0,99536
	1	1,13917	0,99337
	2,5	1,18645	0,99916
	5	1,19822	0,99634
	10	1,28453	0,99425
	15	1,44683	0,99592
	20	1,5032	0,99325
	25	2,14908	0,99323
	30	5,7642	0,99688
	40	10,87508	0,99313
0,385	0,5	1,05307	0,99942
	1	1,21123	0,99966
	2,5	1,2228	0,99363
	5	1,26925	0,99425
	10	1,29548	0,99580
	15	1,42866	0,99698
	20	1,87714	0,99634
	25	2,2612	0,99942
	30	4,47863	0,99596
	40	10,07557	0,99688
0,163	0,5	1,17262	0,97962
	1	1,19348	0,99457
	2,5	1,20979	0,99299
	5	1,21991	0,99210
	10	1,33905	0,99415
	15	1,47429	0,99942
	20	1,78835	0,99570
	25	2,01549	0,99343
	30	2,26987	0,99980
	40	8,63762	0,99924

Apêndice C.4 – Viscosidades das suspensões a 60°C.

Composição das suspensões		Viscosidade Relativa	R ²
ø (mm)	Fr (%)		
1,3	20	2,23973	0,99427
	30	3,54048	0,97962
	40	8,65405	0,99355
0,65	20	2,66824	0,99916
	30	5,4143	0,99686
	40	14,69479	0,99978
0,385	20	2,19033	0,99942
	30	10,35936	0,99832
	40	17,04127	0,99946
0,163	20	2,2358	0,99894
	30	3,79863	0,99966
	40	10,29522	0,99634

Autorizo a reprodução deste trabalho.

São José do Rio Preto, Fevereiro de 2007.

ANA CRISTINA DE SOUZA