



**Catarina Araújo
Azevedo**

**Avaliação de absorvidade de pastas celulósicas
para aplicações não papeleiras**



**Catarina Araújo
Azevedo**

**Avaliação de absorvidade de pastas celulósicas
para aplicações não papeleiras**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Dmitry Victorovitch Evtuguin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação da Mestre Sofia Margarida Costa Rebola, Técnica Superior Produto e Desenvolvimento da Celulose Beira Industrial (Celbi) S.A.

Aos meus pais, irmão e amigos

“Não importa o que aconteça, continue a nadar”

-Graham Walters

o júri

presidente

Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar, Universidade de Aveiro

Mestre Ana Margarida Salgueiro Carta
Investigadora, Raiz – Instituto de Investigação da Floresta e do Papel

Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin
Professor Associado C/ Agregação, Universidade de Aveiro

agradecimentos

Quero agradecer a todos que me acompanharam, não só no decorrer deste trabalho, mas sim ao longo de todo o percurso académico, que termina com a finalização desta dissertação

Quero agradecer em especial ao Professor Dmitry por todo o conhecimento partilhado, pela simpatia e pela disponibilidade constante, não só ao longo deste trabalho, como também ao longo do restante percurso académica.

Agradeço também à mestre Sofia Rebola, por toda o conhecimento e experiência partilhada e por me ter acompanhado e integrado em ambiente empresarial na Celbi S.A. Agradeço também à restante equipa da Celbi pelo apoio prestado na determinação dos vários ensaios laboratoriais e por toda a simpatia, e, também, à Joana Ferreira pela dicas valiosas sobre análises multivariável.

Agradeço também à equipa que me acompanhou na Universidade, em especial ao Eddy Domingues, pela disponibilidade e ajuda prestada na determinação das isotérmicas de sorção.

E, agradeço aos restantes docentes da Universidade de Aveiro, que me acompanharam e ajudaram a crescer ao longo dos últimos anos, por todo o conhecimento partilhado e, em especial ao professor Avelino.

Aos meus amigos, a família que Aveiro me deu, fico eternamente grata por toda ajuda, todo o conhecimento partilhado e sobretudo, por terem tornado este percurso académico mais feliz e alegre.

Agradeço também aos meus restantes amigos, que mesmo longe nunca deixaram de estar presentes. Obrigada por provarem que a distância não afaste aqueles que se importam.

Ao meu namorado, obrigada por tudo, pelo carinho, dedicação e conforto, que foram essenciais ao longo deste percurso.

Por fim, mas sem dúvida mais importante, quero agradecer aos meus pais e ao meu irmão por terem tornado esta etapa da minha vida possível. Obrigada por tudo, por me terem ensinado a ser determinada e a lutar pelo meus objetivos, sem nunca desistir, mesmo não sendo sempre fácil. Obrigada por estarem sempre presentes e por nunca terem duvidado de mim. Sem o vosso amor incondicional e o conforto de um lar este percurso teria sido, sem dúvida, muito difícil. Obrigada por terem estado lá, nas derrotas e nas conquistas e principalmente por valorizarem e enaltecem sempre cada conquista, por mais pequena que possa parecer.

palavras-chave

Pastas kraft, absorção, isotérmicas de sorção, ângulos de contacto,

resumo

A capacidade de absorção é a característica chave no estudo de pastas celulósicas para aplicações não papeleiras. As propriedades de superfície de seis pastas celulósicas kraft de eucalipto, obtidas a diferentes condições de cozimento e branqueamento e desfibradas num moinho *hammermill*, foram estudadas através das isotérmicas de sorção e ângulos de contacto, de modo a determinar a relação entre estas propriedades e a sua capacidade de absorção de água. Além disso, estudou-se a influência da composição química e morfologia das fibras nas propriedades de superfície e de absorção.

As isotérmicas de sorção foram determinadas para pressões relativas de água entre 0,05-0,95 a três temperaturas (25°C, 30°C e 35°C), utilizando o instrumento de resolução DVS (*Dynamic Vapour Sorption Resolution instrument*). O modelo GAB foi utilizado para o ajuste aos dados de sorção obtidos e, os parâmetros deste modelo foram estimados por regressão não linear. Os ângulos de contacto foram medidos no sistema de ângulos de contacto OCA pelo método da gota sésil. O volume específico, a porosidade e a capacidade de absorção das pastas foram determinadas de acordo com procedimento Escandinavo de teste de absorção, SCAN-C33:80.

Os resultados das isotérmicas de sorção demonstram que, a capacidade de formar a monocamada de moléculas de água na superfície diminui com o aumento da temperatura. Este resultado indica que, com aumento da temperatura, por aumentar o estado de excitação das moléculas de água, há aumento da distância entre estas e, conseqüentemente, diminuição das forças atrativas. Os resultados de calor isotérmico de adsorção demonstram que, a força de ligação entre as moléculas e a superfície é superior à das moléculas na multicamada e que a presença de fibras mais aglomeradas e compactas (*knots*), torna a força efetiva de ligação entre as moléculas de água e estas fibras da superfície mais fraca. Os ângulos de contacto das pastas variam entre 17° e 27°, o que demonstra que a atração solido-líquido prevalece sobre a atração líquido-líquido e que, portanto, são molháveis.

Da correlação entre a composição química e a morfologia das fibras com as propriedades de superfície e de absorção, verificou-se que, o teor em grupos carboxílicos, a maior porosidade e o maior volume específico favorecem o fenómeno de absorção mas têm efeito negativo na adsorção e que, a maior porosidade e o maior volume específico são favorecido pelo *coarseness* das pastas e pelas deformações *kink* e *curl*. Assim concluiu-se que a facilidade em formar a monocamada e multicamada de moléculas de água na superfície do material absorvente não está diretamente relacionado com uma melhor absorção, uma vez que as características que favorecem a absorção, nomeadamente maior porosidade e maior volume específico, não coincidem com a molhabilidade e a afinidade da superfície para as moléculas de água.

keywords

Cellulosic pulps, Absorption properties, sorption isotherms, contact angles.

Abstract

Absorption capacity is a key characteristic for cellulosic pulps used for non-papermaking needs. The surface properties of six defiberized in a hammermill eucalyptus bleached Kraft pulps, obtained at different cooking and bleaching conditions, were studied employing sorption isotherms and contact angles in order to determine a relationship between them, their absorption capacity and their chemical composition and morphology of fibres.

The sorption isotherms were obtained at three temperatures (25 °C, 30 °C and 35 °C) for relative pressure between 0,05-0,95 using the Dynamic Vapor Sorption Resolution instrumentation (DVS). The experimental sorption data of all samples were fitted to the GAB model and the parameters of this sorption model were estimated from the experimental results using the nonlinear regression analysis. The contact angles were measured in the OCA contact angle system using the sessile drop method. The specific volume and absorption capacity of pre-formed pulp fibre pads were determined according to a Scandinavian absorbency testing procedure (Scan-C33:80).

The sorption isotherms showed, as expected, that an increase in temperature results in a decreasing at the equilibrium moisture content. This result can be explained by the increment of the molecules excitation state resulting in the increase between their mutual distances and, consequently, in the decrease of the binding energy between molecules becoming less stable and breaking away from the water binding site of the pulp's surface. Isotheric heat of sorption showed that the binding energy between molecules in the monolayer is higher than in the multilayer and that the knot content affects negatively binding energy between surface fibres and water molecules. The contacts angles of pulps varied between 17° and 27° thus demonstrating their strong wettability, when the solid-liquid attraction prevailed over the liquid-liquid one.

The correlation between chemical composition of pulp's, morphology of their fibres and surface and absorption properties demonstrated that the carboxylic groups content, higher porosity and higher specific volume favoured absorption and have negatively effect on surface properties and that porosity and specific volume are correlated to higher *coarseness* of pulp's and higher fibre deformations (*curl* and *kink*). Thus, an easier formation of the monolayer and multilayer didn't correlate directly to a better absorption, since the same properties that improve absorption, namely higher porosity and higher specific volume, didn't correlate to the wettability and affinity of the surface to water molecules.

Índice Geral

Índice Geral	xiii
Índice de Tabelas	xv
Abreviaturas.....	xxi
Nomenclatura.....	xxi
Introdução.....	1
Capítulo 1 – Revisão bibliográfica.....	3
1 – Morfologia e composição química da madeira	3
1.1.1 - Celulose	4
1.1.2 – Hemiceluloses	6
1.1.3 – Lenhina	8
1.2 – Componentes de baixo peso molecular.....	9
2 – Pasta celulósica	10
2.1 – Cozimento químico.....	10
2.1.1 – Cozimento Kraft	11
2.2 – Branqueamento.....	12
2.3 – Acabamento	13
2.4 – Morfologia das fibras de pasta celulósica	13
3 – Propriedades de Absorção.....	15
3.1 – Absorção.....	15
3.2 – Isotérmicas de Sorção	16
3.3 – Ângulos de Contacto	21
Capítulo 2 – Resultados e Discussão.....	23
4 – Material / Métodos.....	23

4.1 – Isotérmicas de Sorção	24
4.2 – Ângulos de contacto	27
4.3 – Porosidade, volume específico e propriedades de absorção	28
5 – Análise e discussão dos resultados	31
5.1 – Isotérmicas de Sorção	31
5.2 – Ângulos de Contacto.....	40
5.3 – Porosidade, volume específico e propriedades de absorção	42
5.4 – Relação entre as propriedades de absorção e a composição química e morfologia das fibras.....	45
Conclusões.....	49
Bibliografia	51
Anexo A – Dados Experimentais.....	55
1 – Isotérmicas de Sorção	55
2 – Ângulos de Contacto com água.....	57
3 – Volume específico e propriedades de absorção	58
Anexo B – Tratamento dos dados experimentais (Isotérmicas de Sorção)	59
1 – Ajuste do modelo GAB aos dados experimentais	59
2 – Regressão linear da equação de Arrhenius para descrever a influencia da temperatura sobre as constantes C e K do modelo GAB.....	61
3 – Calor isostérico de adsorção	62

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Tipo e ocorrência das ligações entre os percursos na formação de lenhina de resinosas e folhosas [11].	9
Tabela 2 – Teor em grupos carboxílicos (<i>G.C.</i>) e composição de açúcares (percentagem relativa de monómeros de glucose (<i>Glu</i>), xilose (<i>Xil</i>), manose (<i>Man</i>), galactose (<i>Gal</i>), arabinose (<i>Ara</i>), ramnose (<i>Ram</i>) e Ribose (<i>Rib</i>)) das seis pastas celulósicas [30].	23
Tabela 3 - Morfologia das fibras (Deformações <i>curl</i> e <i>kink</i> , <i>coarseness</i> e teor em <i>knots</i> das seis pastas celulósicas [30].....	23
Tabela 4 – Valores do coeficiente de determinação, eficiência de modelação e raiz quadrada do erro quadrático.....	33
Tabela 5 – Capacidade da monocamada determinada por ajuste do modelo GAB aos pontos experimentais, a 25, 30 e 35°C e respetivo erro padrão, obtidos para as seis pastas celulósicas.	33
Tabela 6 - Constantes <i>C</i> , determinadas por ajuste do modelo GAB aos pontos experimentais, a 25, 30 e 35°C e respetivos erros padrão, obtidos para as seis pastas celulósicas.	34
Tabela 7 – Constantes <i>K</i> determinadas por ajuste do modelo GAB aos pontos experimentais, a 25, 30 e 35°C e respetivos erros padrão, obtidos para as seis pastas celulósicas.	34
Tabela 8 – Área superficial das pastas em estudo a 25, 30 e 35°C	35
Tabela 9 - Fração máxima de locais ocupados das pastas em estudo a 25, 30 e 35°C. ...	36
Tabela 10 – Valores <i>C0</i> , <i>K0</i> , ΔH_c e ΔH_K e respetivos erros padrão.....	37
Tabela 11 - Calor isostérico máximo (teórico) e respetivo erro padrão.	39
Tabela 12 - Ângulo de contacto médio das folhas das seis pastas.	41
Tabela 13 – Porosidade, volume específico do <i>pad</i> , capacidade e tempo de absorção normalizado e porosidade das Pastas sem <i>knots</i>	42

Tabela 14 – Porosidade, volume específico do <i>pad</i> , capacidade e tempo de absorção normalizado e porosidade das Pastas com <i>knots</i>	42
Tabela 15 - Coeficientes de correlação entre as propriedades de absorção (volume específico (v), capacidade de absorção (C_{abs}), tempo de absorção normalizado (tn) e porosidade (ϵ), respetivamente) das pastas sem <i>knots</i>	43
Tabela 16 - Coeficientes de correlação entre as propriedades de absorção (volume específico (v), capacidade de absorção (C_{abs}), tempo de absorção normalizado (tn) e porosidade (ϵ), respetivamente) e percentagem de <i>knots</i> das pastas com <i>knots</i>	43
Tabela 17 - Coeficientes de correlação entre as propriedades de absorção por capilaridade (ϵ, v, C_{abs}, tn), ângulos de contacto (θ) e as propriedades de adsorção (X_m, S, Q_{stnet}). .	44
Tabela 18 - Coeficientes de correlação entre as propriedades de absorção, adsorção e a composição química e morfologia das fibras das pastas sem <i>knots</i>	47
Tabela A.1 – Resultados experimentais das isotérmicas de sorção da Pasta 1 sem <i>knots</i> a 25,30 e 35°C.	55
Tabela A.2 - Resultados experimentais das isotérmicas de sorção da Pasta 2 sem <i>knots</i> a 25,30 e 35°C.	55
Tabela A.3 - Resultados experimentais das isotérmicas de sorção da Pasta 3 sem <i>knots</i> para 25,30 e 35°C.	55
Tabela A.4 - Resultados experimentais das isotérmicas de sorção da Pasta 4 sem <i>knots</i> para 25,30 e 35°C.	56
Tabela A.5 - Resultados experimentais das isotérmicas de sorção da Pasta 5 sem <i>knots</i> a 25,30 e 35°C.	56
Tabela A.6 - Resultados experimentais das isotérmicas de sorção da Pasta 6 sem <i>knots</i> para 25,30 e 35°C.	56
Tabela A.7 - Resultados experimentais das isotérmicas de sorção da Pasta 2 com <i>knots</i> a 25,30 e 35°C.	57

Tabela A.8 - Ângulos de Contacto determinados nas folhas obtidas a partir das seis pastas celulósicas.....	57
Tabela A.9 – Resultados da determinação experimental do volume específico e das propriedades de absorção das seis pastas com <i>Knots</i>	58
Tabela A.10 - Resultados da determinação experimental do volume específico e das propriedades de absorção das seis pastas sem <i>Knots</i>	58
Tabela B.1 – Parâmetros da regressão não linear do modelo GAB (25°C).	59
Tabela B.2 - Parâmetros da regressão não linear do modelo GAB (30°C).	59
Tabela B.3 - Parâmetros da regressão não linear do modelo GAB (35°C).	59
Tabela B.4 – Fração de locais ocupadas vs atividade da água a 25, 30 e 35°C.	60
Tabela B.5 – Parâmetros da regressão linear da equação de Arrhenius para descrever a influência da temperatura sobre a constante <i>C</i> do modelo GAB.	61
Tabela B.6 - Parâmetros da regressão linear da equação de Arrhenius para descrever a influencia da temperatura sobre a constante <i>K</i> do modelo GAB.	61
Tabela B. 7 – Valores de teor de humidade, respetivos valores de atividade de água e 25, 30 e 35°C e de calor isostérico da Pasta 1.....	62
Tabela B. 8 – Valores de teor de humidade, respetivos valores de atividade de água e 25, 30 e 35°C e de calor isostérico da Pasta 2.....	62
Tabela B. 9 – Valores de teor de humidade, respetivos valores de atividade de água e 25, 30 e 35°C e de calor isostérico da Pasta 3.....	63
Tabela B. 10 – Valores de teor de humidade, respetivos valores de atividade de água e 25, 30 e 35°C e de calor isostérico da Pasta 4.....	63
Tabela B. 11 – Valores de teor de humidade, respetivos valores de atividade de água e 25, 30 e 35°C e de calor isostérico da Pasta 5.....	63

Tabela B. 12 – Valores de teor de humidade, respetivos valores de atividade de água e 25, 30 e 35°C e de calor isostérico da Pasta 6. 64

Tabela B. 13 – Valores de teor de humidade, respetivos valores de atividade de água e 25, 30 e 35°C e de calor isostérico da Pasta 2 com *knots*. 64

Índice de Figuras

Figura 1 – Modelo estrutural da parede celular e espessura de cada camada constituinte da parede celular. L – lúmen, LM – lamela média; P – parede primária; S1+S2+S3 – parede secundária [5].	3
Figura 2 - Estrutura molecular parcial da celulose na forma de 1,4- β -D- glucopirranose....	4
Figura 3 - Célula unitária da celulose nativa (celulose I) [6].	5
Figura 4 - Projeção de duas cadeias da celulose I, perpendicular ao plano ac, evidenciando as ligações por pontes de hidrogénio intra e intermoleculares [6].	5
Figura 5 – Estrutura dos açúcares constituintes das hemiceluloses [9].	6
Figura 6 - Estrutura química parcial de O-acetil-galactoglucomana de resinosas [9].	7
Figura 7 - Estrutura química parcial de arabino-4-O-metilglucuronoxilanas de resinosas. [9].	7
Figura 8 - Estrutura química parcial de acetil-4-O-metilglucuronoxilana de folhosas.....	7
Figura 9 – Percursos na biossíntese da lenhina: álcool p-cumarílico (I), álcool coniferílico (II) e álcool sinapílico (III) [2].	8
Figura 10 – Possíveis deformação das fibras [20].	14
Figura 11 – Representação de uma fibra com dois <i>kinks</i> [20].	15
Figura 12 – Representação esquemática das ligações de hidrogénio entre as moléculas de água e os grupos hidrofílicos da superfície da fibra e a estrutura capilar no espaço interfibrilar, preenchido parcialmente com água condensada.....	16
Figura 13 - Os cinco tipos de isotérmicas de sorção de acordo com Brunauer [22].	17
Figura 14 – Representação esquemática dos processos espontâneos de absorção. 1 - absorção por capilaridade; 2 - absorção por penetração; 3 - absorção pelo movimento de uma frente de líquido; 4 - absorção por imersão com expulsão de bolhas de ar; 5 - absorção por “drenagem” da superfície [28].	21

Figura 15 – Tensão interfacial entre líquido-sólido (γ_{LS}), líquido-vapor (γ_{LV}), sólido-vapor (γ_{SV}) e ângulo de contacto (θ) [29].	22
Figura 16 - Instrumento de DVS (<i>Dynamic Vapour Sorption Resolution instrument</i>) (Complexo de Laboratórios Tecnológicos - Universidade de Aveiro).....	24
Figura 17 – Sistema de ângulos de contacto OCA (Complexo de Laboratórios Tecnológicos - Universidade de Aveiro)	27
Figura 18 - Formador da peça de teste [32].....	28
Figura 19 – Ilustração do procedimento experimental para a determinação do volume específico (à esquerda) e do tempo de absorção (à direita) [32].	30
Figura 20 – Isotérmicas de sorção das seis pastas sem <i>knots</i> a três temperaturas (25, 30 e 35°C).....	31
Figura 21 – Isotérmicas de sorção da Pasta 2 com <i>knots</i> a 25, 30 e 35°C e isotérmicas de sorção da Pasta 2 com e sem <i>knots</i> a cada temperatura.	32
Figura 22 - Representação gráfica da fração de locais ocupados em função da humidade relativa de água, para as seis pastas em <i>knots</i>	36
Figura 23 – Representação gráfica do calor isostérico de adsorção em função do teor de humidade em equilíbrio para as seis pastas celulósicas em estudo.	38
Figura 24 - Representação conjunto dos ângulos de contacto médio e da capacidade da monocamada a 25°C.....	41
Figura 25 - Análise multivariável - análise do componente principal (PCA).	45

Abreviaturas

Ara – Monómero de Arabinose
DVS – Dynamic Vapour Sorption Resolution instrument
ECF - Sequências de branqueamento sem cloro elementar
G. C. – Grupos Carboxílicos
Gal – Monómero de galactose
Glu – Monómero de glucose
H. C. – Hemiceluloses
Man – Monómero de manose
PCA – Análise do componente principal
Ram – Monómero de ramnose
Rib – Monómero de ribose
TCF - Sequências de branqueamento totalmente livres de cloro
mono – Monómero
sol – Material absorvente

Nomenclatura

A – Área da base do *pad* [m^2]
A_m – Área de secção transversal efetiva da água [m^2]
a_w – Atividade da água (pressão relativa) [%]
C – Constante do modelo GAB [*adm*]
C_{abs} – Capacidade de absorção [kg_{H_2O}/kg_{sol}]
C₀ – Fator entrópico entre a monocamada e a multicamada [*adm*]
dC – Erro padrão da constante do modelo GAB [*adm*]
dC₀ – Erro padrão do fator entrópico entre a monocamada e a multicamada [*adm*]
DC – Grau de cristalinidade da celulose [*adm*]
dK – Erro padrão da constante do modelo GAB, fator corretivo das propriedades das moléculas na multicamada em relação as do *bulk* [*adm*]
dQ_{st}^{net} – Erro padrão do calor isostérico de adsorção [J/mol]
dQ_{st,máx}^{net} – Erro padrão do calor isostérico de adsorção máximo (teórico) [J/mol]
dX_m – Erro padrão da capacidade da monocamada [kg_{H_2O}/kg_{sol}]
 $\bar{d}\theta$ – Erro padrão do ângulo de contacto médio [°]

$d\Delta H_c$ – Erro padrão da diferença entre a entalpia de sorção na monocamada e a entalpia de sorção na multicamada [J/mol]
 $d\Delta H_K$ – Erro padrão da diferença entre o calor de condensação de água pura e a entalpia de sorção na multicamada [J/mol]
 EF – Eficiência de modelação [adm]
 F_w – Força de molhabilidade [J/m]
 h_1 – Altura do *pad* [m]
 h_2 – Altura do *pad* comprimido [m]
 H_L – Calor de condensação de água pura [J/mol]
 H_n – Entalpia de sorção na multicamada [J/mol]
 H_1 – Entalpia de sorção na monocamada [J/mol]
 K – Constante do modelo GAB, fator corretivo das propriedades das moléculas na multicamada em relação as do *bulk* [adm]
 K_0 – Fator entrópico entre o *bulk* e a multicamada [adm]
 M – Massa molecular da água [g/mol]
 m_i – massa do *pad* seco [kg_{sol}]
 m_f – massa do *pad* molhado [kg_{sol}]
 N – Número de pontos experimentais [adm]
 n – número da camada molecular da água [adm]
 N_A – Número de Avogadro [$1/mol$]
 P – Perímetro do sólido adsorvente [m]
 Q_{st} – Energia total necessário para remover a água adsorvida na superfície do adsorvente [J/mol]
 Q_{st}^{net} – Calor isostérico de adsorção [J/mol]
 $Q_{st,máx}^{net}$ – Calor isostérico de adsorção máximo (teórico) [J/mol]
 Q_{vap} – Calor latente de vaporização da água pura [J/mol]
 R – Constante universal dos gases perfeitos [$J/(mol K)$]
 r – Raio dos poros [m]
 r^2 – Coeficiente de determinação [adm]
 S – Área superficial específica do adsorvente [m^2/kg_{sol}]
 $SQRT$ – Raiz quadrada do erro quadrático [$adimensional$]
 T – Temperatura absoluta [K]
 t – tempo de absorção [s]
 t_n – tempo de absorção normalizado [s/kg_{sol}]

V_t – Volume total do *pad* [m^3]
 W_A – Trabalho de adesão [J/m^2] $\div \varepsilon$
 WI – Índice de molhabilidade [J/m^2]
 X_{eq} – Teor de humidade em equilíbrio [kg_{H_2O}/kg_{sol}]
 $\overline{X_{eq}}$ – Valor médio do teor de humidade em equilíbrio [kg_{H_2O}/kg_{sol}]
 X_{eqP} – Teor de humidade em equilíbrio previsto [kg_{H_2O}/kg_{sol}]
 X_m – Capacidade da monocamada [kg_{H_2O}/kg_{sol}]
 y_C – Teor de celulose [*adm*]
 y_{HC} – Teor de hemiceluloses [*adm*]
 y_{xil} – Teor de xilose [*adm*]
 γ_{LS} – Tensão interfacial entre líquido-sólido [J/m^2]
 γ_{LV} – Tensão interfacial entre líquido-vapor [J/m^2]
 γ_{SV} – Tensão interfacial entre sólido-vapor [J/m^2]
 ΔH_C – Diferença entre a entalpia de sorção na monocamada e a entalpia de sorção na multicamada [J/mol]
 ΔH_K – Diferença entre o calor de condensação de água pura e a entalpia de sorção na multicamada [J/mol]
 ε – Porosidade [%]
 θ – Ângulo de contacto [$^\circ$]
 $\bar{\theta}$ – Ângulo de contacto médio [$^\circ$]
 ξ^{l_1} – Fração de locais ocupados na monocamada [%]
 $\xi_{máx}^{l_1}$ – Fração máxima de locais ocupados na monocamada [%]
 ρ – Densidade intrínseca da pasta [kg/m^3]
 ρ_C – Densidade da celulose [kg/m^3]
 $\rho_{C,C}$ – Densidade da celulose cristalina [kg/m^3]
 $\rho_{C,am}$ – Densidade da celulose amorfa [kg/m^3]
 ρ_{HC} – Densidade das hemiceluloses [kg/m^3]
 ρ_{xil} – Densidade da xilose [kg/m^3]
 σ – Tensão superficial [J/m^2]
 v – Volume específico do *pad* [m^3/kg_{sol}]
 v_L – Volume molar da água líquida [m^3/mol]

Introdução

A Celbi S.A, construída em 1965, é uma empresa sediada na Leirosa (Figueira da Foz), cuja principal atividade é a produção e comercialização de pasta de papel de fibra curta de elevada qualidade, a partir de eucalipto e a produção de energia elétrica. Esta empresa pertence ao grupo Altri desde 2006 e é uma das mais eficientes produtoras mundiais de pasta de eucalipto, sendo reconhecida no mercado pela elevada qualidade do seu produto.

Tal como em qualquer setor industrial, verificam-se constantemente variações na procura e consumo de produtos e, de modo a assegurar um lugar no mercado competitivo, é necessário que as empresas consigam responder da melhor forma para satisfazer a procura dos clientes. Neste mercado em particular, verificou-se, no último ano, um decréscimo no consumo produtos como papeis de jornal e papeis de impressão e escrita e um aumento na procura de papeis de embalagem e de higiene [1]. A crescente procura de produtos de higiene tais como, fraldas, toalhas e absorventes higiênicos tornam imprescindível estudar as propriedades de absorção de pasta celulósica para uso não papeleiro, justificando assim, o objetivo desta dissertação.

A dissertação realizada em ambiente empresarial na Celbi S.A. tem como objetivo estudar a absorção de seis pastas celulósicas kraft de eucalipto, e relacionar esta propriedade com a composição química e morfologia das fibras das diferentes pastas. Para tal, serão analisadas as isotérmicas de sorção e os ângulos de contacto, de modo a estudar a superfície do material absorvente, e a absorção por capilaridade através do tempo e capacidade de absorção. Desta forma, é possível entender de que forma as propriedades intrínsecas e extrínsecas, pré-determinadas pela composição química e morfologia das fibras, influenciam o fenómeno de absorção.

A tese é constituída por dois capítulos, nomeadamente pelo “Capítulo 1 – Revisão Bibliográfica” e pelo “Capítulo 2 - Resultados e Discussão. No primeiro capítulo é feita uma revisão bibliográfica sobre a composição química da madeira e a estrutura microscópica da parede celular; a produção de pasta celulósicas por cozimento químico, nomeadamente por cozimento kraft e sobre as propriedades de absorção de pastas celulósicas, abordando as isotérmicas de sorção, os ângulos de contacto e a absorção por capilaridade. No segundo capítulo, são exibidos o material e a metodologia utilizada na determinação das propriedades estudadas (isotérmicas de sorção, ângulos de contacto, volume específico e propriedades de absorção) e a discussão dos resultados. Por fim, são apresentadas as principais conclusões referentes às propriedades de absorção destas pastas celulósicas e a correlação destas propriedades com a composição química e a morfologia das fibras.

Capítulo 1 – Revisão bibliográfica

1 – Morfologia e composição química da madeira

A madeira é constituída por 50 % de carbono, 44 % de oxigénio, 6 % de hidrogénio, 1 % de nitrogénio e por quantidades vestigiais de substâncias mineiras, tais como, cálcio, magnésio e potássio [2]. Estes elementos são os constituintes principais dos compostos macromoleculares: celulose, hemiceluloses e lenhina, e dos componentes de baixo peso molecular [3]. Estas fibras variam na sua forma de acordo com as suas funções: os traqueídeos proporcionam suporte mecânico e asseguram a condução dos nutrientes, as células de parênquima permitem o armazenamento dos nutrientes e os vasos têm função de transporte de fluidos [4]. As madeiras de resinosas são compostas por traqueídeos, normalmente designados por fibras (90-95 %), raios de parênquima radial, traqueídeos radiais (5-10 %) e parênquima longitudinal (1-5 %) [4]. As madeiras de folhosas são constituídas por células libríformes e traqueídeos (40-70 %), vasos (20-30 %), raios de parênquima radial (5-10 %) e por parênquima longitudinal (5 %) [4].

Todas as fibras têm uma estrutura interna e composição química complexa que proporcionam as suas propriedades mecânicas. A estrutura das fibras contém uma parede celular, conforme ilustrada na Figura 1 [5]. Esta parede celular é constituída pela parede primária (P) e pela parede secundária (S), que por sua vez é dividida em três subcamadas (S1, S2 e S3). A cavidade na parte central das fibras é designada por lúmen (L) e a região entre as fibras, que permite a ligação entre as células, é a lamela média (LM), constituída essencialmente por lenhina. [5]

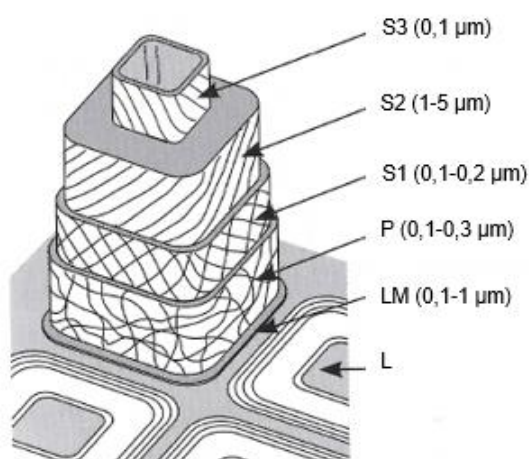


Figura 1 – Modelo estrutural da parede celular e espessura de cada camada constituinte da parede celular. L – lúmen, LM – lamela média; P – parede primária; S1+S2+S3 – parede secundária [5].

1.1 – Componentes macromoleculares

Os componentes macromoleculares representam 97-98 % da composição química da madeira. A proporção de lenhina (20-30 %) e hemiceluloses (20-30 %) difere em madeiras de resinosas e folhosas, enquanto a quantidade de celulose é mais ou menos uniforme (40-50 %) em todos os tipos de madeira [2] [3].

1.1.1 - Celulose

A celulose é o principal composto da madeira (40- 50 %) [2] e é o principal componente estrutural das paredes celulares, resultante das propriedades químicas e físicas bem como da sua estrutura supramolecular, localizando-se predominante na parede celular secundária [3]. A celulose é um homopolímero linear constituído por unidade de β -D-glucopiranosose, ligadas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$, conforme apresentado na Figura 2 [2]. Cada unidade é composta por grupos hidroxilo nas posições C(2), C(3) e C(6), responsáveis pela estrutura de uma fibrila elementar, que constitui o primeiro nível de organização supramolecular de fibras de celulose. As cadeias de fibrilas elementares agregam-se em microfibrilas, nas quais existem regiões altamente ordenadas, as zonas cristalinas (60-70 %), alternadas com zonas amorfas e hemiceluloses [6]. As microfibrilas organizam-se em macrofibrilas, separadas por uma matriz de lenhina e hemiceluloses, que formam as fibras de celulose [6]. Na unidade terminal existem dois grupos hidroxilos com propriedades distintas, na posição C(1) um aldeído e na posição C(2) um álcool, com propriedades redutora e não redutora, respetivamente, conforme ilustrado na Figura 2. O dímero celobiose é a unidade de repetição da molécula de celulose mas o grau de polimerização é referente ao número de unidades de glucose,[7] sendo de cerca de 10 000 na madeira [2] e de cerca de 1000 que nas pastas celulósicas, devido à degradação da celulose durante o processo de cozimento [8].

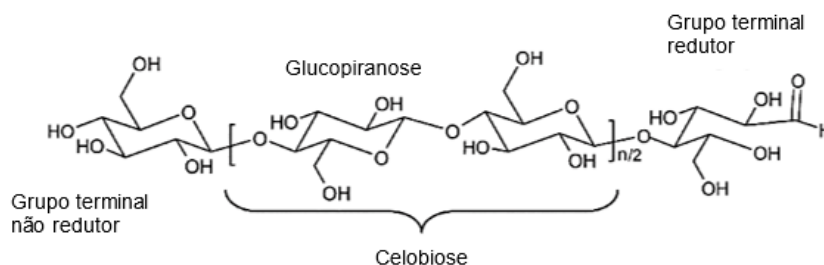


Figura 2 - Estrutura molecular parcial da celulose na forma de 1,4- β -D- glucopiranosose.

A estrutura cristalina da celulose pode apresentar diferentes polimorfos. A celulose nativa (celulose I) é descrita por uma célula unitária constituída por quatro resíduos de

glucose. Na direção da cadeia (c) as unidades de repetição são unidades de celobiose orientados na mesma direção, ou seja, são paralelas entre si e, em cada cadeia, o resíduo de glucose está deslocado 180° em relação ao resíduo vizinho, conforme apresentado na Figura 3 [6].

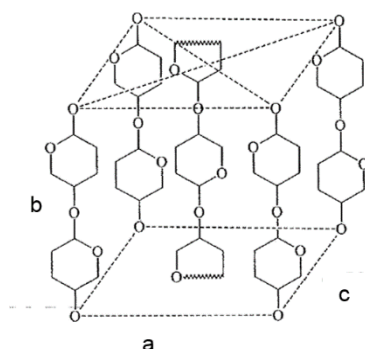


Figura 3 - Célula unitária da celulose nativa (celulose I) [6].

Na celulose I existem duas ligações de hidrogênio intramoleculares em cada cadeia de celulose, nomeadamente de O(6) de um resíduo de glucose para O(2)H na glucose adjacente e de O(3)H para o oxigênio do anel. Além destas, existe uma ligação de hidrogênio intermolecular entre O(3) de uma cadeia e O(6)H da outra, conforme apresentado na Figura 4. Na direção do eixo b não existem ligações por pontes de hidrogênio, existem apenas forças de Van de Waals fracas [6].

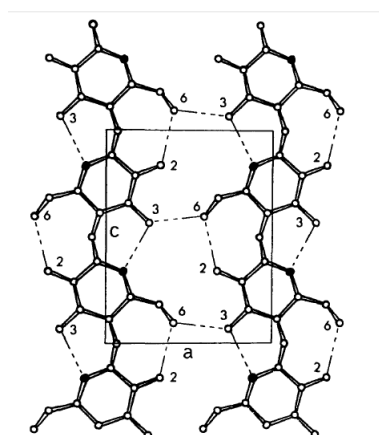


Figura 4 - Projeção de duas cadeias da celulose I, perpendicular ao plano ac, evidenciando as ligações por pontes de hidrogênio intra e intermoleculares [6].

A celulose I pode ser convertida em celulose II por precipitação com solventes apropriados após dissolução da celulose I, ou quando sujeita a soluções fortemente alcalinas. Trata-se de uma forma regenerada da celulose I em que as cadeias têm uma orientação antiparalela. Neste polimorfo, as ligações intramoleculares e intermoleculares no plano ac são as mesmas que na celulose I. Além dessas, existem mais duas ligações de hidrogênio

intermoleculares, de O(2) de uma cadeia para O(2)H da outra e de O(3)H para O(6). Esta facilidade em formar ligações de hidrogénio intermoleculares, resultante da disposição antiparalela das cadeias, torna a celulose II termodinamicamente mais estável do que a celulose nativa, pelo que não pode ser reconvertida a celulose I [2] [6]. A elevada cristalinidade e a capacidade de formar ligações de hidrogénio tornam a celulose numa macromolécula bastante estável, pouco reativa e insolúvel na maioria dos solventes [5].

1.1.2 – Hemiceluloses

As hemiceluloses são uma mistura de polissacarídeos não celulósicos biossintetizados na madeira a partir de, quase inteiramente, D-glucose, D-manose, D-galactose, D-xilose, L-arabinose, ácido 4-O-metil-D-glucurónico e pequenas quantidades de ácido D-galacurónico [2], apresentados na Figura 5.

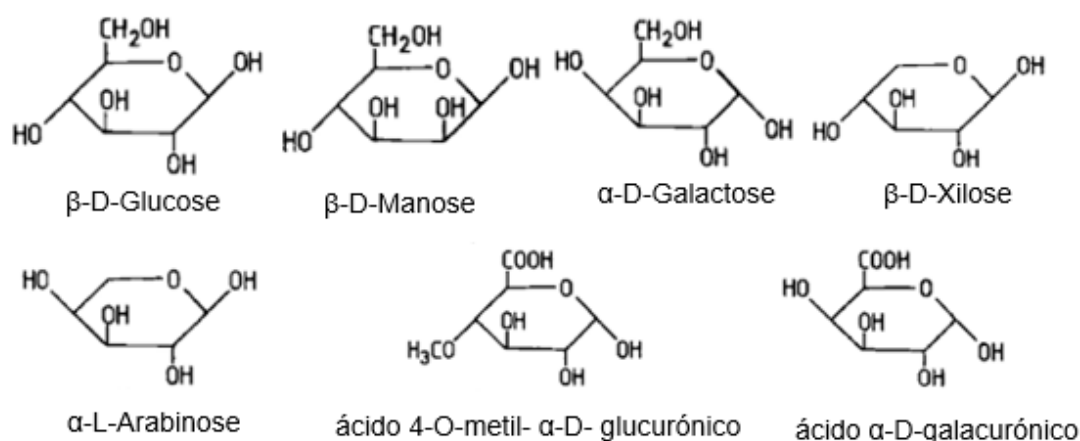


Figura 5 – Estrutura dos açúcares constituintes das hemiceluloses [9].

As hemiceluloses apresentam um grau de polimerização de aproximadamente 200 e representam 20-30 % do peso seco da madeira [6]. À semelhança da celulose, a maioria das hemiceluloses são componentes estruturais das paredes celulares, mas ao contrário da celulose são amorfas, ramificadas, facilmente hidrolisadas por ácidos e solúveis em soluções alcalinas [2]. A madeira de folhosas contém mais hemiceluloses em relação à madeira de resinosas e a composição é também diferente [3]. Nas resinosas a fração de hemiceluloses é constituída essencialmente por galactoglucomananas (Figura 6) e arabinoglucuronoxilanas (Figura 7), representando 15-20 % e 7-10 % do peso seco da madeira, respetivamente. Nas folhosas predominam as glucuronoxilanas (Figura 8), que representam 15-30 % do peso seco da madeira. [10].

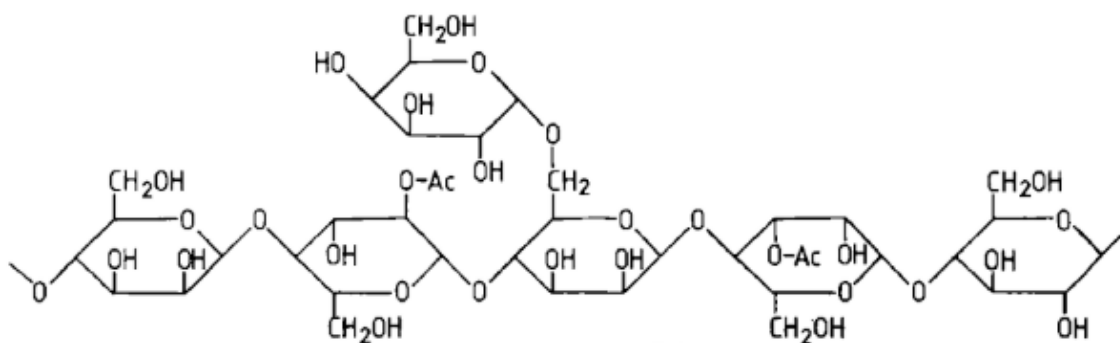


Figura 6 - Estrutura química parcial de O-acetil-galactoglucomana de resinosas [9].

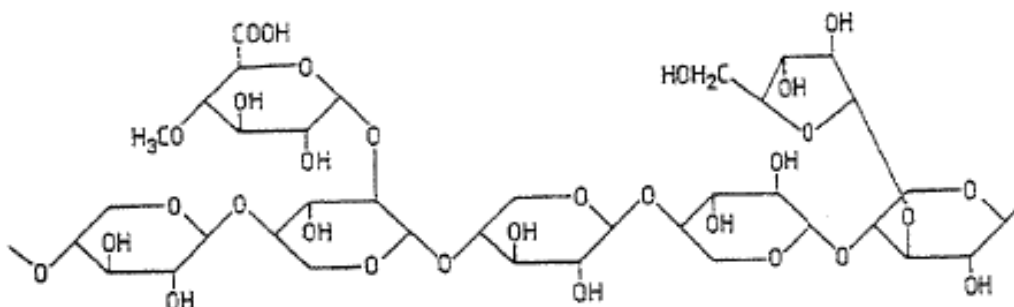


Figura 7 - Estrutura química parcial de arabino-4-O-metilglucuronoxilanas de resinosas. [9].

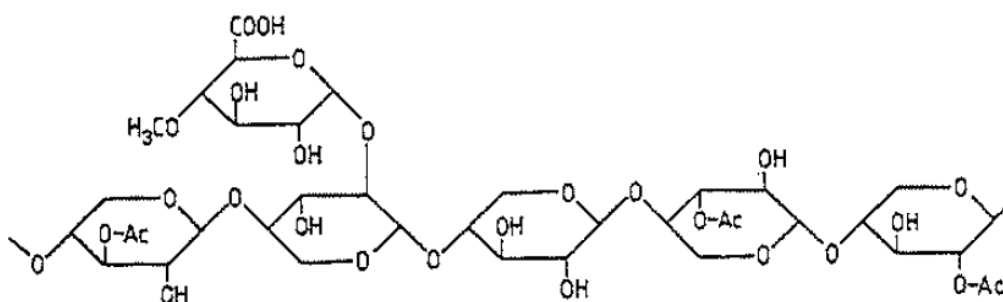


Figura 8 - Estrutura química parcial de acetil-4-O-metilglucuronoxilana de folhosas.

A cadeia principal das galactoglucomanas de resinosas é constituída por unidades de manose e glucose unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$, ramificada por unidades de galactose unidas por ligações $\alpha(1\rightarrow4)$ e acetiladas nas posições O(2) e O(3). Nas arabinoglucuronoxilanas de resinosas a cadeia principal é composta por unidade de xilose ligadas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$ e ramificada por unidade de arabinose na posição O(3) através de ligações glicosídicas do tipo $\alpha(1\rightarrow4)$. A glucuronoxilanas de folhosas têm uma cadeia principal constituída por unidades de xilose ligadas entre si por ligações $\beta(1\rightarrow4)$, estando alguns monómeros acetilados nas posições O(2) e O(3) e apresenta ramificações do tipo α -D-metilglucorónico por ligações $\alpha(1\rightarrow4)$.

1.1.3 – Lenhina

A lenhina é uma macromolécula amorfa constituída por unidades de fenilpropano, que representa 24-33 % e 19-28 % do peso seco de madeira de resinosas e folhosas, respetivamente [11]. Esta contém um elevado conteúdo aromático que lhe confere uma cor acastanhada. A concentração da lenhina é superior na lamela média e inferior na parede celular, mas devido à espessura grande da parede celular, existe em maior quantidade na parede secundária. A lenhina é incorporada como o último componente na parede celular durante o desenvolvimento das células, interpenetrando a fibrila e assim, fortalecendo as paredes celulares [3]. Além de servir como aglutinante das fibras, serve como barreira à degradação enzimática da parede celular e tem importância no transporte interno de água, nutrientes e metabolitos uma vez que diminuiu a permeação de água através da parede celular nos tecidos condutores [11].

Os precursores na biossíntese da lenhina são monómeros derivados do álcool cinamílico, nomeadamente, o álcool *p*-cumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico, apresentados na Figura 9.

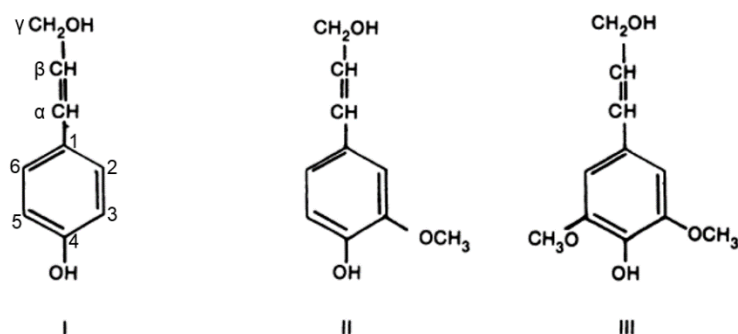


Figura 9 – Percursos na biossíntese da lenhina: álcool *p*-cumarílico (I), álcool coniferílico (II) e álcool sinapílico (III) [2].

A nível estrutural, a lenhina, distingue-se dos outros componentes da madeira pela grande heterogeneidade de ligações éter e carbono-carbono entre estes álcoois, que a tornam insolúvel em água e outros solventes comuns, sendo apenas solúvel por ação química [5]. Na Tabela 1 estão apresentados os principais tipos de ligações, verificando-se que, os percursos estão maioritariamente ligados por ligações do tipo β -O-4. Em resinosas, o principal precursor é o álcool coniferílico, resultando lenhinas construídas por unidades de guacil propano (tipo G) e em folhosas os principais precursores são o álcool coniferílico e sinapílico, levando a formação de lenhinas com proporções variáveis de unidades derivadas de siringil propano e de guacil propano (lenhinas de tipo SG). Em ambos os tipos de madeiras o álcool *p*-cumarílico é o precursor minoritário [11] [2].

Tabela 1 – Tipo e ocorrência das ligações entre os percursos na formação de lenhina de resinosas e folhosas [11].

Ligação	Ocorrência em resinosas (%)	Ocorrência de folhosas (%)
β -O-4	49-51	65
α -O-4	6-8	---
β -5	9-15	6
β -1	2	15
5-5	9,5	2,3
4-O-5	3,5	1,5
β - β	2	5,5

1.2 – Componentes de baixo peso molecular

Os componentes de baixo peso molecular representam apenas 1-5 % do peso seco da madeira, mas podem apresentar influência nas propriedades e na qualidade do processamento da madeira. Estes componentes são essencialmente de natureza extracelular e podem ser classificados como material inorgânico (cinzas) e componentes orgânicos (os extratáveis) [3].

Os componentes inorgânicos da madeira são designados por cinzas uma vez que a sua quantidade é analisada como cinza, por incineração desta porção da madeira. Estas representam uma fração muito reduzida na madeira e são constituídas por potássio, cálcio e magnésio [3].

Os componentes orgânicos são designados por compostos extratáveis uma vez que podem ser extraídos da madeira com solventes orgânicos: os compostos lipofílicos (compostos terpénicos, ácidos gordos e compostos polifenólicos); ou com água: os compostos hidrofílicos (sacarídeos e peptídeos) [3].

Os compostos terpénicos, derivados do isopreno, desempenham um papel importante na proteção contra os ataques microbiológicos [12]. Os ácidos gordos saturados e insaturados são compostos presentes essencialmente em madeiras de folhosas e estão maioritariamente na forma de esteres de glicerol (lípidos e óleos), que são a fonte de energia para as células, ou na forma de ceras, que revestem os vasos e os raios da madeira [12]. Em madeiras de resinosas os principais compostos polifenólicos são as lignanas e os compostos estilbénicos. As lignanas, presentes na parte mais central da madeira, são constituídas por unidades de fenilpropano unidas por ligações β - β e α (1→4) e os compostos estilbénicos são polifenóis responsáveis pelo escurecimento induzido pela luz da madeira. Em madeira de folhosas, os principais compostos polifenólicos são os taninos (taninos hidrolisáveis e condensados), que atuam como agente antifúngico e

antibacteriano. Os taninos hidrolisáveis são polímeros de esteres de glucose ou arabinose e ácidos fenólicos, tais como o ácido gálico e o ácido hexahidroxi-difênico e seus derivados, formando, taninos gálicos e taninos elágicos, respetivamente. A presença de ácido elágico na madeira pode desencadear problemas processuais uma vez que é insolúvel, formando cristais e conseqüentemente, depósitos nos equipamentos. Os taninos condensados são polímeros formados pela policondensação de duas ou mais unidades de flavan-3-ol (catequina) e flavan-3,4-diol (leucoantocianidina) [12].

2 – Pasta celulósica

A pasta celulósica pode ser utilizada como matéria-prima para a produção de papéis finos para impressão, papéis para laminados decorativos, papel de uso doméstico e papel de embalagem. Atualmente produzem-se menos papeis gráficos, verificando-se aumento no volume de produção de material de pasta celulósicas para os mercados de produtos absorventes de higiene (p.e. fraldas e produtos de higiene feminina) [1]. Esta pasta celulósicas pode ser produzido a partir de processos de deslenhificação mecânica, química ou combinação destes dois, sendo que, atualmente, cerca de 90 % destas pastas são produzidas por processos químicos [13].

2.1 – Cozimento químico

No cozimento químico, a lenhina é degradada em oligómeros pequenos por reação química e dissolvida a temperaturas elevadas em licor de cozimento. Este processo não é seletivo, pois além de ocorrer a deslenhificação ocorre também a dissolução das hemiceluloses e da celulose, diminuindo o rendimento e a qualidade da pasta celulósica. Por isso, não se faz a deslenhificação total através do método de cozimento, sendo a restante lenhina removida, posteriormente, através dos processos de branqueamento [14].

As principais técnicas de cozimento químicos são os processos em meio alcalino (cozimento kraft) e os processos em meio ácido (cozimento ao bissulfito ácido e cozimento ao bissulfito). A dissolução dos componentes da madeira durante o cozimento é dependente do tipo de cozimento escolhido: a celulose é menos suscetível ao cozimento em meio ácido, assim como as glucomananas, enquanto que as xilanas são mais resistentes perante os reagentes alcalinos do processo kraft. A maior resistência das glucomananas face ao reagentes ácidos dos licores de cozimento em meio ácido, tornam os processos ao bissulfito ácido e ao bissulfito mais adequados para a produção de pasta celulósica de madeira de resinosas, enquanto que, a maior resistência das xilanas perante

os reagentes alcalinos do licor de cozimento, tornam o processo kraft mais adequado para o cozimento de madeira de folhosas [14]. Atualmente, as pastas kraft representam mais de 90% de todas as pastas celulósicas produzidas mundialmente e mais de 90 % das pastas para os mercados de produtos absorventes de higiene. Em relação às pastas obtidas pelos métodos ao sulfito ácido e ao bissulfito, a pasta kraft apresenta maior resistência mecânica. Além disso, o processo kraft tem como vantagens poder ser aplicado a qualquer tipo de espécie de madeira e apresentar um eficiente ciclo de recuperação de energia e produtos químicos [15].

2.1.1 – Cozimento Kraft

No processo de cozimento Kraft as aparas de madeira são submetidas em digestores com o licor de cozimento, designado por licor branco, constituído por hidróxido de sódio ($NaOH$) e sulfureto de sódio (Na_2S). A quantidade de hidróxido e sulfureto de sódio presente no licor de cozimento pode ser expresso como alcali ativo, que inclui todos os reagentes; alcali efetivo, que expressa a alcalinidade do licor, ou seja, é equivalente à concentração de iões hidroxilo (OH^-); ou como sulfidez, que corresponde a relação entre a concentração de sulfureto de sódio e o alcali ativo presente no licor de cozimento. O hidróxido e sulfureto de sódio dissociam a iões hidroxilo (OH^-) e hidrogenossulfureto (HS^-), sendo estas as espécies ativas do cozimento. O ião HS^- desempenha um papel fundamental neste processo de cozimento, pois acelera a deslenhificação e elimina a possibilidade de condensação da lenhina [14].

A deslenhificação pode ser dividida em três fases, nomeadamente na fase inicial, na qual há aumento da temperatura desde 30 °C até à temperatura máxima de cozimento (160 °C), na fase principal e na fase residual, que ocorrem à temperatura máxima de cozimento. Na fase inicial, a deslenhificação ocorre pela quebra das ligações β -O-4 e α -O-4 das unidades fenólicas da lenhina. Além da remoção da lenhina, ocorre dissolução das hemiceluloses, verificando-se reação de *peeling* (reações de despolimerização terminal) e desacetilação. A degradação da celulose, nesta fase do cozimento, é pouco significativa em termos de rendimento. Na fase principal ocorre a principal remoção da lenhina, cerca de 70 %, por clivagem das ligações β -O-4 das unidades não fenólicas da lenhina. Nesta fase, há competição entre as reações de *peeling* e *stopping* (favorecida pela elevada temperatura) da celulose e das hemiceluloses. Além disso, ocorre libertação de metanol e ácido hexenurônicos, resultantes da clivagem do ácido 4-O-metilglucurônico das cadeias laterais das xilanas. Na fase residual são removidos apenas 10-15 % de lenhina. Nesta

fase, a reação de deslenhificação é lenta e a degradação das hemiceluloses e da celulose rápida, pelo não se consegue fazer a deslenhificação total [14].

Após cozimento, a pasta e o licor negro (licor branco enriquecido com os componentes degradados da madeirara) são descarregados no *blow tank* (tanque de descompressão), no qual se dá a desintegração das aparas, obtendo-se a pasta crua. O licor negro é removido após lavagem em contracorrente da pasta e processado numa linha de recuperação de reagentes na qual é regenerado a licor branco. A pasta lavada é purificada por peneiras antes de seguir para a unidade de branqueamento [14].

2.2 – Branqueamento

O branqueamento da pasta crua tem como principal objetivo remover a lenhina residual e degradar os compostos cromóforos formados durante o processo de cozimento. O branqueamento é seguido pela medição do brilho, que por sua vez é definido como a reflectância para um comprimento de onda de 457 nm (luz visível azul). O método mais comum para a medição do brilho é representado pelo método padrão ISO (ISO 2469, ISO 2470), que utiliza uma escala absoluta na qual um material não refletor apresenta ISO 0 % e um material refletor perfeito apresenta ISO 100 % [16].

No processo de branqueamento, os reagentes químicos oxidam a unidades fenólicas e não fenólicas da lenhina, para tal, estes agentes têm de ter um potencial de oxidação superior ao da lenhina. As unidades fenólicas são mais fáceis de oxidar quando comparado com as unidades não fenólicas e o poder de oxidação tem de ser tanto maior quanto mais grupos metóxilos existirem na lenhina. Vários oxidantes à base de cloro e oxigénio, tais como cloro molecular (Cl_2), hipoclorito (ClO^-), dióxido de cloro (ClO_2), oxigénio (O_2), peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e ozono (O_3) provaram ser produtos químicos de branqueamento eficientes que, sendo aplicados em etapas sequenciais, removem progressivamente a lenhina residual e os compostos cromóforos. No final de 1980, como resultado das preocupações ambientais em relação aos compostos clorados formados durante o branqueamento com cloro elementar e hipoclorito, estes reagentes deixaram de ser utilizados e surgiram, assim, as sequências de branqueamento sem cloro elementar (ECF), que utilizam apenas dióxido de cloro, oxigénio e estágios de extração alcalina. O dióxido de cloro é um reagente branqueador bastante eficiente, que permite obter níveis de brancura muito elevados sem que ocorra a degradação dos polissacarídeos, mantendo assim, as propriedades mecânicas da pasta. Mais tarde, a crescente preocupação ambiental, levou ao desenvolvimento de processos de branqueamento totalmente livres de cloro (TCF), que utilizam apenas oxigénio, peróxido de hidrogénio e ozono como agentes

branqueadores, intercalados também, com estágios de extração alcalina. A principal vantagem de utilizar as sequências TCF é a segurança ambiental, pois o efluente ácido, resultante da utilização do dióxido de cloro, não pode ser recirculado ao sistema nem despejado sem tratamentos adequados. Em contrapartida, o branqueamento ECF é mais eficiente uma vez que o dióxido de cloro permite obter pastas com alto nível de brancura sem que ocorra a degradação dos polissacarídeos [16].

2.3 – Acabamento

A pasta depois de branqueamento segue para uma máquina de secagem, cujo principal objetivo é formar uma folha uniforme com determinada densidade, humidade e resistência. De modo a obter as características adequadas para ser utilizada em produtos absorventes, isto é, de modo a obter uma pasta com elevado volume específico e baixa densidade, a folha húmida de pasta deve ser prensada suavemente e seca vagarosamente até percentagens de humidade entre os 6% e 8% [17]. Depois da secagem, a pasta é separada, ao seco, em fibras individuais em moinhos de martelos (*hammermill*) [18]. Aqui, a pasta é separada em fibras soltas, preservando o comprimento das fibras com o mínimo de nós. De seguida, ocorre a formação da rede de fibras, que pode ser realizado duas formas distintas, ou as fibras são peneiradas por uma tela grossa ou recorre-se a um tambor. Neste segundo método as fibras passam por uma série de buracos e ranhuras num cilindro grande que abrange a largura do fio formado. Em ambos os casos o fio é mantido no sítio por um sistema de vácuo localizado por baixo do sistema e compactado em rolos grandes [19].

2.4 – Morfologia das fibras de pasta celulósica

A qualidade da pasta obtida está diretamente relacionada com aspetos da morfologia das fibras e suas deformações, tais como, o comprimento e largura da fibra, a espessura da parede celular da fibra, *coarseness* e deformações *curl* e *kink*. O maior comprimento da fibra proporciona maior força da rede mas pode representar um efeito negativo na formação da folha [20]. A largura da fibra tem, também, efeito na formação da folha, sendo que fibras mais finas proporcionam uma formação de folha mais uniforme [20]. A espessura da parede está relacionada com flexibilidade das fibras: fibras com paredes mais finas são mais flexíveis e colapsam mais facilmente do que fibras com paredes mais espessas [20]. Além disso, as fibras com parede mais espessa proporcionam maior volume específico, maior porosidade e maior velocidade de absorção de água e apresentam elevado *coarseness*. *Coarseness*, definido como peso por unidade de comprimento de

fibra, tem sido comumente usado em vez da densidade das fibras, por razões históricas, pois no passado não era possível medir o diâmetro destas. Pastas com alto *coarseness* (fibras pesadas) estão associadas a uma rede de fibra solta, sem muita ligação entre as fibras, tornando-a mais volumosa, porosa e mais absorvente [21]. As deformações das fibras ocorrem durante a produção das pastas, pois as condições de cozimento e branqueamento, favorecem a desorganização estrutural das cadeias de microfibrilas da parede celular [21]. A remoção de componentes da parede celular promove formação de macroporos na mesma, tornando-a mais frágil e danificada em relação à sua estrutura original na madeira [21]. Essa maior fragilidade da parede celular torna as fibras de celulose mais suscetíveis perante forças mecânicas exercidas em vários estágios do processo, i.e., prensas misturadores etc. [20]. Quanto mais severas forem as condições de cozimento e branqueamento, mais suscetíveis estão as fibras a deformações e menos hemiceluloses resistirão. As pastas com fibras mais degradadas e menos hemiceluloses, absorverem mais água porque as microfibrilas estarão mais afastadas entre si e as ligações são mais fracas, tornando a rede de microfibrilas mais porosa [21]. As fibras podem apresentar vários tipos de deformações como as representadas na Figura 10 [20].

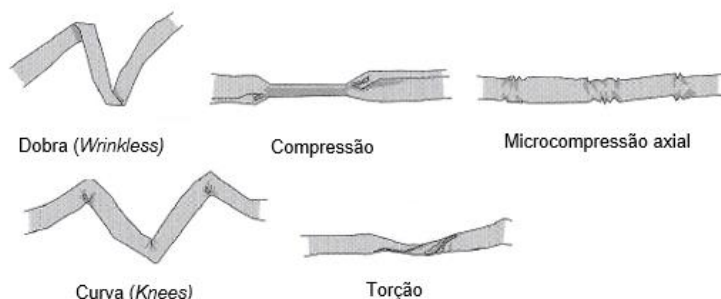


Figura 10 – Possíveis deformação das fibras [20].

As deformações das fibras podem ser classificadas pelo fator de forma e pelo *kink*. O fator forma é um medida utilizada para classificar as deformação das fibras relacionadas com o enrolar da fibra, sendo o termo *curl* frequentemente usado como uma alternativa ao fator de forma [20]. O fator de forma e *curl* estão bem correlacionados com os índices de resistência e rigidez à tração e, um fator de forma alto indica, na maioria dos casos, que a pasta apresenta boas propriedades mecânicas [20]. As deformações locais, como curvas e dobras na fibra são chamadas de *kink* [20] e afetam a resistência da fibra individual, mas promovem melhorias na porosidade, no volume específico e na absorção [21]. Estas deformações são detetadas como a mudança na direção do eixo principal das fibras dentro de uma distância limitada de fibra [20]. Se o ângulo entre dois lados da deformação (*kink angle*) for superior a 20° , considera-se que existe um *kink* [20]. Na Figura 11 está ilustrado

uma fibra com *kinks* e, verifica-se que, de uma fibra com dois *kinks* resultam três segmentos de fibra não deformados [20].

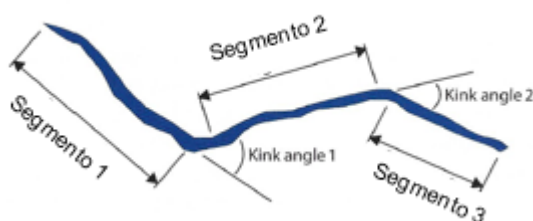


Figura 11 – Representação de uma fibra com dois *kinks* [20].

3 – Propriedades de Absorção

As pastas celulósicas utilizadas em materiais absorventes são capazes de absorver quantidades de água que representam cerca de dez vezes do seu próprio peso. Estas pastas devem apresentar propriedades intrínsecas e extrínsecas que proporcionam boa afinidade com água, rápida absorção e grande capacidade de retenção de líquido. Para tal, é fundamental que tenham afinidade para as moléculas de água e uma estrutura que permita a transferência rápida do fluido para o interior do material por condensação capilar e apresentar elevado volume específico de modo a reter elevadas quantidades de água.

3.1 – Absorção

O fenómeno de absorção é caracterizado como o modo e a extensão do transporte de um líquido num material absorvente para que ocorra absorção, [22] e começa na interface entre o fluido e o material absorvente. Este fenómeno depende da natureza do material, das propriedades do líquido e das propriedades entre a superfície absorvente e o líquido [23].

A principal força motriz deste processo tem de vir da capacidade de atração intrínseca do material para o líquido [22]. Quando o fluido molha a superfície do material absorvente é fisicamente transportado ao longo meio poroso por uma frente móvel de líquido. Se a entrada de fluido cessar antes que se atinga a saturação, a frente de líquido vai, por um tempo, continuar a mover-se para a estrutura capilar. Os poros mais externos ficarão sem água livre, mas a água ficará retida por adsorção. Assim, além da atração intrínseca é necessário que a superfície do material tenha boa afinidade para as moléculas do líquido para que ocorra adsorção [23]. A adsorção de moléculas de água ocorre devido às forças de Van der Waals entre as moléculas de vapor de água e a superfície da estrutura absorvente. A quantidade de humidade adsorvida por determinado substrato dependa da pressão de vapor e da temperatura, quanto maior a pressão de vapor, ou quanto menor a

temperatura, maior a quantidade adsorvida. A sorção de vapor é uma indicação da afinidade entre as moléculas do absorvente e do líquido absorvido. Durante o processo de sorção, o sistema atinge o equilíbrio termodinâmico, isto é, o potencial químico do vapor é igual ao do filme adsorvido. Um aumento da pressão causará um desequilíbrio no potencial químico e mais vapor será transportado para a camada adsorvida para se atingir o equilíbrio. O fenómeno de adsorção é útil nas medidas de área superficial já que a quantidade de gás adsorvido na superfície sólida depende da área total dessa superfície [22].

No caso de fibras absorvente, a sorção é complexa devido às interações entre a humidade e o material. Todas as fibras animais e vegetais têm grupos químicos nas suas moléculas, que atraem a água. No caso de fibras celulósicas (fibras hidrofílicas), as moléculas de água serão adsorvidas nos grupos hidrofílicos como ilustrado na Figura 12.

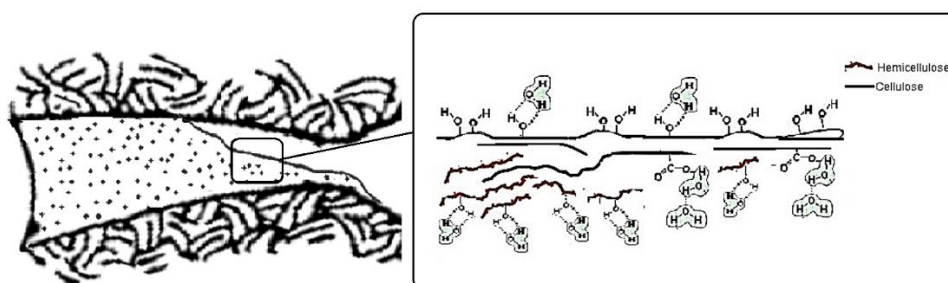


Figura 12 – Representação esquemática das ligações de hidrogénio entre as moléculas de água e os grupos hidrofílicos da superfície da fibra e a estrutura capilar no espaço interfibrilar, preenchido parcialmente com água condensada.

Depois de formar uma monocamada de moléculas de água, quando não existirem mais grupos hidrofílicos disponíveis, as moléculas de água ligam-se as da camada anterior, formando uma nova camada, ocorrendo, por fim, condensação por capilaridade. As moléculas que estão diretamente ligadas no substrato fibroso estão mais firmemente fixadas face às moléculas de água ligadas nas subseqüentes camadas. A cristalinidade da fibra tem influência neste processo, pois nas regiões cristalinas, as fibras estão ligadas num padrão regular, pelo que as moléculas de água não conseguem penetrar tão facilmente. Contudo, quando a molécula for hidratada, a região cristalina abre permitindo que as moléculas de água consigam penetrar mais facilmente [22].

3.2 – Isotérmicas de Sorção

O equilíbrio de sorção é descrito pela isotérmicas de sorção, que relacionam o equilíbrio termodinâmico entre a quantidade da molécula adsorvida (adsorbato) por uma massa unitária de adsorvente e a quantidade de adsorbato remanescente na fase líquida

ou gasosa, a temperatura e pressão constante. A forma das isotérmicas depende do tipo de adsorvente e adsorbato e das interações moleculares entre as duas fases. Segundo as classificações IUPAC, baseadas no trabalho de *Brunauer et al*, podem ser classificadas como isotérmicas do tipo I, II, III, IV ou V, conforme apresentado na Figura 13 [24].

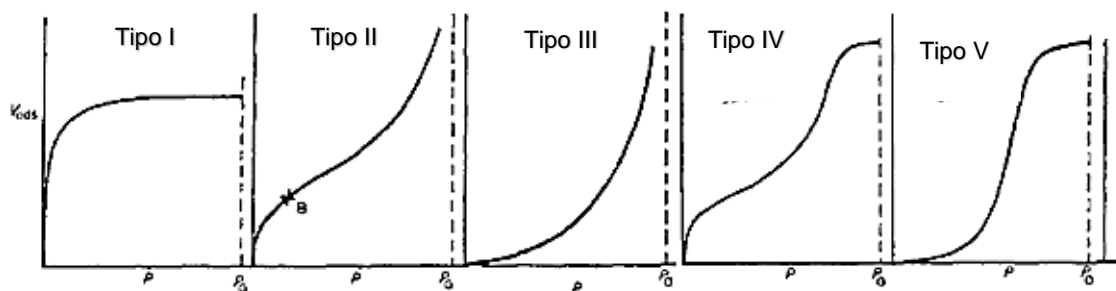


Figura 13 - Os cinco tipos de isotérmicas de sorção de acordo com Brunauer [22].

As isotérmicas do tipo I são as isotérmicas típicas de sólidos microporosos [24] e designadas como isotérmicas de Langmuir. Estas são caracterizadas pelo facto de a quantidade adsorvida atingir um valor limite, que corresponde a ocupação completa da monocamada [22]. As isotérmicas do tipo II são as mais comuns e típicas de sólidos não porosos ou macroporosos finamente divididos e de polímeros hidrofílicos como fibras naturais, tais como fibras celulósicas [24]. Este tipo de isoterma reflete a formação de multicamada começando a determinado ponto B, muito cedo no processo de sorção. A quantidade adsorvida aumenta lentamente para humidade intermédias e mais rapidamente a humidade relativa acima de 70 % [22]. As isotérmicas do tipo III são típicas de sorção de vapor de água em materiais hidrofóbicos como borrachas, plásticos ou fibras sintéticas. As do tipo IV são semelhantes às do tipo II a pressões relativas baixas e são típicas de carvão ativado e materiais inorgânicos como óxido de alumínio. As do tipo V são semelhantes às do tipo III a pressões relativas baixas e são típicas de alguns materiais mesoporosos com interações intermoleculares fortes [24]. O nivelamento nas do tipo IV e V indicam saturação dos finos capilares através da condensação [22].

Existem vários modelos para descrever as isotérmicas de sorção, que podem ser classificados como modelos cinéticos, baseados na sorção em mono ou multicamada (isotérmicas de *Langmuir* e *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), respetivamente) ou baseados em sorção em multicamada e condensação capilar (isotérmicas de *Guggenheim-Anderson-de Boer* (GAB)). Além dos modelos matemáticos, as isotérmicas de adsorção podem ser descritas por modelos empíricos. (isotérmicas de *Peleg*, *Halsey*, *Oswin*, *Chung* e *Henderson*). [25]

A isoterma de *Langmuir* assume que a adsorção é limitada à monocamada, que a superfície e a distribuição de locais ativos na superfície são uniformes e energeticamente homogêneos, que a energia de adsorção não varia com o processo de adsorção na mesma camada, que não existe interação entre as moléculas adsorvidas e, que a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção [26]. Com base nestas suposições a isoterma de *Langmuir* é escrita pela equação 1,

$$X_{eq} = \frac{X_m C a_w}{1 + C a_w} \quad (1)$$

em que, X_{eq} é o teor de humidade em equilíbrio expresso em gramas de adsorbato por gramas de adsorvente, a_w é a atividade da água (ou, mais genericamente, a pressão relativa do adsorbato), C é a constante de interação entre adsorbato e adsorvente e X_m é a capacidade da monocamada, ou seja, a quantidade de moléculas de água na monocamada do adsorvente [25]. O parâmetro X_m permite determinar a área específica do adsorvente, S (m^2/g_{sol}), através da equação 2,

$$S = X_m \frac{N_A A_m}{M} \quad (2)$$

em que, M é a massa molecular do adsorbato, N_A o número de Avogadro e A_m é a área de secção transversal efetiva do adsorbato ($0,125 \text{ nm}^2$ para água a 298 K) [24].

Brunauer, Emmett e Teller (BET), 1938, generalizaram o conceito de *Langmuir*, considerando que as mesmas forças que produzem a condensação são responsáveis pela energia das ligações de adsorção multimolecular. Este modelo é um marco importante da interpretação das isotérmicas de sorção, particularmente das do tipo II. No entanto, este modelo está restrito a atividades de água baixas ($a_w < 0,45$) uma vez que a derivação da equação deste modelo não tem em consideração a condensação capilar [24]. Esta isoterma tem em consideração os mesmos pressupostos aplicados à isoterma de *Langmuir* (superfície e distribuição de locais ativos uniformes e energeticamente homogêneos, energia de adsorção não varia com o processo de adsorção na mesma camada, não existe interação entre as moléculas adsorvidas e velocidade de adsorção igual à de dessorção em qualquer camada). Além disso, de acordo com adsorção em multicamada, assume que a segunda camada e camadas superiores têm a mesma energia de adsorção e que esta, é igual ao calor de fusão e não é diretamente influenciado pela interação entre o adsorvente e o adsorbato. Contudo, a energia para a primeira camada é diferente das restantes [26]. Este modelo pode ser descrito pela equação 3, designado como a isoterma de BET de n camadas,

$$X_{eq} = \frac{X_m C a_w [(1 - (n + 1) (a_w)^n + n (a_w)^{n+1})]}{(1 - a_w) [1 + (C - 1) a_w - C (a_w)^{n+1}]} \quad (3)$$

em que, n é o número da camada molecular da água. Este modelo assume que existe um número máximo de n camadas que podem ser adsorvidos na superfície do material adsorvente. Quando $n = 1$, a equação fica idêntica a de Langmuir (considera apenas a monocamada) e quando n tende para infinito, à medida que a concentração atinge a saturação, reduz-se a equação BET geral (Equação 4) [26].

$$X_{eq} = \frac{X_m C a_w}{(1 - a_w) [1 + (C - 1) a_w]} \quad (4)$$

O modelo de *Guggenheim Anderson de-Boer* (GAB) representa uma extensão do modelo BET e é válido para atividades de água mais elevadas ($a_w \leq 0,90$) [24]. Neste modelo, representado pela equação 5, é introduzida uma terceira constante, K , que descreve a diferença do potencial químico padrão entre as moléculas da segunda e as subsequentes camadas de adsorção e das moléculas no estado líquido e a diferença de entropia das moléculas de água [27]. Este parâmetro está, normalmente, compreendido entre 0 e 1, o que traduz que o calor de adsorção na segunda camada é idêntico ao das camadas superiores, mas inferior ao calor de fusão [26].

$$X_{eq} = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w) [1 + (C - 1) K a_w]} \quad (5)$$

Quando $K=1$ esta equação reduz-se à equação BET (equação 4) [24] [26]. Ao contrário do modelo BET, o modelo GAB prevê uma cobertura incompleta da superfície do material adsorvente devido às interações das moléculas adsorvidas na superfície. A fração de locais ocupados na monocamada (ξ^{l_1}) é função da atividade da água e das constantes C e K (equação 6) [24].

$$\xi^{l_1} = \frac{C K a_w}{1 + (C - 1) K a_w} \quad (6)$$

Através da equação 6, verifica-se que, mesmo na saturação ($a_w = 1$), a fração locais ocupados na primeira camada é inferior a 1 uma vez que $K \leq 1$ [24].

As isotérmicas de sorção dependem da temperatura, pois a alteração da temperatura leva à alteração de estados de excitação da moléculas. A influência da

temperatura nas isotérmicas de sorção pode ser incorporada nos parâmetros C e K , para ambos os modelos (BET e GAB), e é descrita pelas equações 7 e 8,

$$C = C_0 e^{\frac{\Delta H_C}{R.T}} \quad (7)$$

$$K = K_0 e^{\frac{\Delta H_K}{R.T}} \quad (8)$$

em que, C_0 e K_0 são fatores entrópicos entre a monocamada e a multicamada e entre o *bulk* e a multicamada, respetivamente; ΔH_C é a diferença entre a entalpia de sorção na monocamada (H_1) e a entalpia de sorção na multicamada H_n , e ΔH_K é a diferença entre o calor de condensação de água pura (H_L) e a entalpia de sorção na multicamada (H_n). No modelo BET $K = 1$ e, portanto, $\Delta H_K = 0$ e como este modelo assume as mesmas propriedades para as moléculas adsorvidas na multicamada e no *bulk*, isto é, $H_n = H_L$, então $\Delta H_C = H_1 - H_L$ [24] [27].

Além destes parâmetros, as isotérmicas de sorção permitem determinar o calor isostérico de adsorção. Esta propriedade mede a energia das forças de ligação entre as moléculas de adsorbato e o adsorvente e é estimado para determinado teor de humidade em equilíbrio a diferentes temperaturas, reescrevendo a equação de Clausius-Clapeyron (equação 9) de modo a obter a atividade de água como função de temperatura para X_{eq} constante [24] [27].

$$\frac{d(\ln(a_w))}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \left[-\frac{Q_{st}^{net}}{R} \right]_{X_{eq}} \quad (9)$$

O valor de Q_{st}^{net} , obtido através da equação 9, é adequado apenas para considerações qualitativas das propriedades termodinâmicos uma vez que a equação de Clausius-Clapeyron considera que este parâmetro não varia com a temperatura. Esta suposição é válida para sistemas com compostos puros a baixas temperaturas. No entanto, o aumento da temperatura conduz a alterações das propriedades das ligações, alterando o valor de Q_{st}^{net} . Contudo, analisando isotérmicas a várias temperaturas consegue-se obter ajustes bastante precisos da equação de Clausius-Clapeyron, o que permite considerar que este parâmetro não varia com a temperatura, considerando-o como um valor média para o intervalo de temperatura considerado [27]. Este é um parâmetro termodinâmico importante para compreender o mecanismo de sorção, que permite determinar a energia total necessária para remover a água adsorvida na superfície do adsorvente, Q_{st} , através da equação 10,

$$Q_{st} = Q_{st}^{net} + Q_{vap} \quad (10)$$

em que, Q_{vap} , é o calor latente de vaporização da água pura, que pode ser determinado através da equação 11 [24].

$$Q_{vap} = 6887 R - 5,31 R T \quad (11)$$

3.3 – Ângulos de Contacto

A absorção de um líquido por um sólido poroso pode ocorrer por diferentes processos espontâneos, tais como: a condensação do líquido nos poros da matriz do sólido a partir da fase gasosa (condensação por capilaridade); a penetração do líquido na matriz do sólido, quando um dos lados do sólido poroso está em contacto com um grande reservatório do líquido (absorção por penetração); o movimento de uma frente de líquido no interior da matriz porosa; a absorção do líquido no sólido poroso, que está totalmente imerso no reservatório do líquido, envolvendo a expulsão de bolhas de ar pressas no interior do sólido (absorção por imersão com expulsão de bolhas de ar) e o movimento de uma frente de líquido ao longo da superfície, macroscopicamente rugosa, isto é, por “drenagem” da superfície [28]. Estes processos espontâneos estão ilustrados na Figura 14.

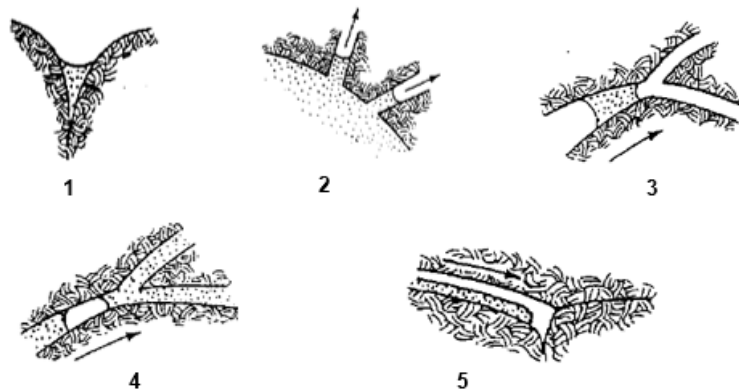


Figura 14 – Representação esquemática dos processos espontâneos de absorção. 1 - absorção por capilaridade; 2 - absorção por penetração; 3 - absorção pelo movimento de uma frente de líquido; 4 - absorção por imersão com expulsão de bolhas de ar; 5 - absorção por “drenagem” da superfície [28].

A condensação por capilaridade é a condensação de vapor no interior de pequenos poros a determinada pressão parcial superior a pressão de vapor do condensado e, ocorre de acordo com a equação de Kelvin (equação 12),

$$a_w = \exp \frac{2 v_L \sigma \cos \theta}{r R T} \quad (12)$$

em que, v_L é a volume molar do líquido condensado, σ a tensão superficial, r o raio dos poros, R constante do gases perfeitos, T temperatura absoluta e θ o ângulo de contacto entre o líquido e a superfície do material absorvente. De acordo com a equação de Kelvin, a condensação por capilaridade ocorre apenas para ângulos de contacto inferiores a 90° e é máxima para $\theta = 0^\circ$ [28].

O procedimento mais comum para determinar os ângulos de contacto é colocar uma gota do fluido a absorver na superfície mais lisa do material e medir o angulo conforme ilustrado na Figura 15 [29].

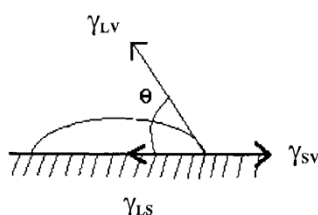


Figura 15 – Tensão interfacial entre líquido-sólido (γ_{LS}), líquido-vapor (γ_{LV}), sólido-vapor (γ_{SV}) e ângulo de contacto (θ) [29].

Se o ângulo de contacto é menor do que 90° , a superfície é considerada molhável, pois a atração sólido-líquido é superior à atração líquido-líquido. Por outro lado, ângulos de contacto iguais ou superiores a 90° indicam que a gota resiste ao espalhamento e, por isso, a superfície não molha.

A superfície dos sólidos é muitas vezes caracterizada pela sua interação com líquidos em termos do parâmetro de trabalho de adesão, W_A , expresso pela equação 13,

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos(\theta)) \quad (13)$$

ou seja, o trabalho de adesão corresponde a soma das propriedades do líquido (tensão superficial do líquido (γ_{LV})) e da propriedade da interação entre o líquido e o material absorvente ($\gamma_{LV} \cos(\theta)$). Esta última propriedade permite determinar o índice de molhabilidade pela equação 14,

$$WI = \gamma_{LV} \cos(\theta) = \frac{F_w}{P} \quad (14)$$

em que, F_w é a força de molhabilidade. O índice de molhabilidade exprime a força atrativa normalizada exercida pelo sólido no fluido e é diretamente proporcional ao cosseno do ângulo de contacto. As fibras que apresentam menor ângulo de contacto, têm maior força de atração para o fluido, resultando maior índice de molhabilidade, o que significa, que o material tem boa afinidade para o líquido [29].

Capítulo 2 – Resultados e Discussão

4 – Material / Métodos

O fenómeno de absorção inicia-se na superfície do material absorvente, na qual ocorre a formação da monocamada e multicamada de moléculas de água, até que ocorra a absorção nos capilares do material. Por isso, foram estudadas a afinidade da superfície do material absorvente, através das isotérmicas de sorção e dos ângulos de contacto, e a absorção por capilaridade. Para este estudo, foram selecionadas seis pastas celulósicas kraft de eucalipto, produzidas industrialmente por cozimento kraft e branqueamento ECF/TCF a diferentes condições, que cobrem toda a gama dos parâmetros tecnológicos tipicamente aplicados na CELBI S.A. O teor de grupos carboxílicos, a percentagem relativa de monómeros de açúcares e a morfologia das fibras destas pastas foram avaliados no trabalho citado com a referência [30]. Na Tabela 2 estão apresentados o teor em grupos carboxílicos, determinado de acordo com a SCAN-CM 65:02, e a percentagem relativa de monómeros de açúcares, determinada como acetato de alditol [30]. A morfologia das fibras das pastas, apresentadas da Tabela 3, foram avaliadas utilizando o analisador de fibras Kajaani FS300 [30].

Tabela 2 – Teor em grupos carboxílicos (*G.C.*) e composição de açúcares (percentagem relativa de monómeros de glucose (*Glu*), xilose (*Xil*), manose (*Man*), galactose (*Gal*), arabinose (*Ara*), ramnose (*Ram*) e Ribose (*Rib*)) das seis pastas celulósicas [30].

Pasta	<i>G.C.</i> ($\mu\text{mol/g}$)	Composição de açúcares (% monómero)						
		<i>Glu</i>	<i>Xil</i>	<i>Man</i>	<i>Gal</i>	<i>Ara</i>	<i>Ram</i>	<i>Rib</i>
1	92,0	74,2	24,6	0,2	0,2	0,1	0,5	0,2
2	128,0	72,4	26,4	0,3	0,2	0,1	0,4	0,2
3	84,0	76,3	22,9	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1
4	98,0	71,9	26,8	0,2	0,2	0,1	0,5	0,2
5	116,0	71,1	27,5	0,2	0,2	0,1	0,6	0,2
6	120,0	69,4	26,3	0,4	0,2	0,4	0,3	0,3

Tabela 3 - Morfologia das fibras (Deformações *curl* e *kink*, *coarseness* e teor em *knots* das seis pastas celulósicas [30].

Pasta	<i>Curl</i> (%)	<i>Kink</i> (%)	<i>Coarseness</i> (mg/m)	<i>Knots</i> (% g/g)
1	9,9	45,3	0,0703	26,9
2	11,0	49,5	0,0714	25,0
3	11,5	50,2	0,0710	24,9
4	12,0	52,1	0,0734	20,0
5	11,6	50,0	0,0710	26,2
6	12,8	53,3	0,0720	22,5

Para determinar as isotérmicas de sorção, o volume específico e o tempo e capacidade de absorção utilizaram-se estas pastas desfibradas num *hammermill*, sem e com *knots* [30]. Para determinar os ângulos de contacto utilizaram-se seis folhas de pasta preparadas num formadora de folhas laboratoriais (65 g/m²) de acordo com as norma ISO 5269-1 e ISO 187. A análise multivariável entre estas propriedades e a composição química e morfologia das fibras foi determinada no software *JMP trial 14*, que corresponde a uma versão gratuita de 30 dias, disponibilizado online para download [31].

4.1 – Isotérmicas de Sorção

As isotérmicas de sorção foram determinadas para as seis pastas sem *knots* e para a Pasta 2 com *knots*, a 25°C, 30°C e 35°C e pressão relativa de água entre 0,05-0,95, utilizando o instrumento de DVS (*Dynamic Vapour Sorption Resolution instrument*), apresentado na Figura 16.



Figura 16 - Instrumento de DVS (*Dynamic Vapour Sorption Resolution instrument*) (Complexo de Laboratórios Tecnológicos - Universidade de Aveiro).

Este equipamento é constituído por uma incubadora na qual a temperatura constante é mantida com precisão, o que permite assegurar uma linha de base altamente estável do instrumento e um controlo exato de que a geração de vapor ocorre à temperatura experimental. Dentro desta, encontra-se uma microbalança, com dois pratos suspensos, capaz de medir alterações na massa da amostra inferiores a 0,001 %. Num dos pratos é colocada a amostra enquanto a outra permanece vazia de modo a servir como referência. O gás que transporta o vapor do teste circula sobre a amostra com caudal e temperatura bem definidos. Junto da amostra encontra-se uma sonda de capacitância em linha que verifica e controla o desempenho da geração da humidade do sistema.

Em cada ensaio procede-se, em primeiro lugar, a um pré-aquecimento até a temperatura experimental (25°C, 30°C ou 35°C). Para cada valor de pressão relativa (5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 e 95%) é determinado o correspondente valor de teor de humidade em

equilíbrio (X_{eq}), quando o sistema estabiliza, isto é, quando a variação na massa da amostra é inferior a 0,001 %, ou após 8 horas de ensaio para o mesmo valor de pressão relativa.

Dos modelos matemáticos mencionados no Capítulo 1, utilizou-se o modelo GAB (equação 5) para ajustar os pontos experimentais, uma vez que este o modelo é o mais adequado, já que é válido para uma gama mais elevada de pressão relativa. Os modelos empíricos não foram utilizados, já que as constantes destes não têm significado físico. Para o ajuste ao modelo GAB utilizou-se a regressão não linear da equação 5, obtendo-se a equação 15,

$$\frac{a_w}{X_{eq}} = \frac{(1-C)K}{X_m C} a_w^2 + \frac{(C-2)}{X_m C} a_w + \frac{1}{X_m C K} \quad (15)$$

com,

$$a_1 = \frac{(1-C)K}{X_m C} \quad (16)$$

$$a_2 = \frac{(C-2)}{X_m C} \quad (17)$$

$$a_3 = \frac{1}{X_m C K} \quad (18)$$

E, utilizando o método dos quadrados mínimos, determinaram-se as constantes do modelo GAB, K e C , e a capacidade da monocamada (X_m), através das equações 19, 20 e 21, respetivamente. Os parâmetros a_1 , a_2 e a_3 estão apresentados nas Tabelas B.1-B.3 do Anexo B e a determinação do erro padrão destas constantes (dK , dC e dX_m) está, também, apresentada no Anexo B.

$$K = \frac{-a_2 + \sqrt{a_2^2 - 4 a_3 a_1}}{2 a_3} \quad (19)$$

$$C = \frac{a_2}{a_3 K} + 2 \quad (20)$$

$$X_m = \frac{1}{a_2 + 2 K a_3} \quad (21)$$

O coeficiente de determinação (r^2) (equação 22), a eficiência de modelação (EF) (equação 23) e raiz quadrada do erro quadrático ($SQRT$) (equação 24) foram utilizadas como critério de ajuste do modelo GAB aos pontos experimentais.

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{a_{w_i}}{X_{eq_i}} - \frac{a_{w_i}}{\bar{X}_{eq}} \right)^2 - \sum_{i=1}^N \left(\frac{a_{w_i}}{X_{eqp,i}} - \frac{a_{w_i}}{X_{eq_i}} \right)^2}{\sum_{i=1}^N \left(\frac{a_{w_i}}{X_{eq_i}} - \frac{a_{w_i}}{\bar{X}_{eq}} \right)^2} \quad (22)$$

$$EF = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{eq_i} - \bar{X}_{eq})^2 - \sum_{i=1}^N (X_{eqp,i} - X_{eq_i})^2}{\sum_{i=1}^N (X_{eq_i} - \bar{X}_{eq})^2} \quad (23)$$

$$SQRT = \sqrt{\frac{(X_{eqp} - X_{eq})^2}{N}} \quad (24)$$

Nas equações 22-24, N é o número de pontos experimentais, X_{eqp} é o teor de humidade em equilíbrio previsto, isto é, determinado pela equação do modelo GAB utilizando as constantes determinadas pela regressão não linear, e \bar{X}_{eq} é o valor médio do teor de humidade em equilíbrio experimental. O coeficiente de determinação compara os valores previstos e reais, toma valores entre 0 e 1 e quanto mais próximo de 1 melhor o ajuste do modelo aos pontos experimentais. A EF é também um indicador do ajuste e toma o valor máximo de 1. A $SQRT$ determina o desvio entre o valor experimental e o valor previsto e para considerar que o modelo se ajusta bem aos pontos experimentais deve tender para zero.

Obtidos os valores das constantes do modelo GAB para três temperaturas (25, 30 e 35°C), representou-se $\ln C$ vs $\frac{1}{T}$ e $\ln K$ vs $\frac{1}{T}$ para determinar C_0 , ΔH_C , e K , ΔH_K através das 25 e 26, obtidas por linearização das equações 7 e 8, respetivamente.

$$\ln C = \ln C_0 + \frac{\Delta H_C}{R} \frac{1}{T} \quad (25)$$

$$\ln K = \ln K_0 + \frac{\Delta H_K}{R} \frac{1}{T} \quad (26)$$

O calor isostérico de adsorção, para valor fixo de teor de humidade em equilíbrio, foi determinado através da equação 27, obtida por linearização da equação 9.

$$\ln a_w = -\frac{Q_{st}^{net}}{R} \frac{1}{T} + constante \quad (27)$$

Como os dados de sorção não foram determinados para teor de humidade em equilíbrio constante, determinou-se a_w , pela equação 28, para o mesmo X_{eq} a 25°C, 30°C e 35°C, utilizando para tal os valores de X_m , C e K determinados para cada temperatura.

$$a_w = \frac{2 + \left(\frac{X_m}{X_{eq}} - 1\right) C - \left(\left(2 + \left(\frac{X_m}{X_{eq}} - 1\right) C\right)^2 - 4(1 - C) \right)^{\frac{1}{2}}}{(2 K (1 - C))} \quad (28)$$

Desta forma, determinou-se para diferentes valores de X_{eq} o correspondente valor de a_w , para as três temperaturas, de modo a representar $\ln a_w$ vs $\frac{1}{T}$ e determinar Q_{st}^{net} pelo declive da reta descrita pela equação 27. Os valores de a_w calculados para diferentes valores de X_{eq} e os correspondentes valores do calor isostérico de adsorção e o seu erro padrão, estão apresentados nas Tabelas B.7-B.13 do Anexo B.

4.2 – Ângulos de contacto

Os ângulos de contacto foram medidos no sistema de ângulos de contacto OCA (Figura 17) em folhas laboratoriais, de gramagem $65 \text{ g/m}^2 \pm 2 \text{ g/m}^2$, previamente preparadas a partir das seis pastas celulósicas.

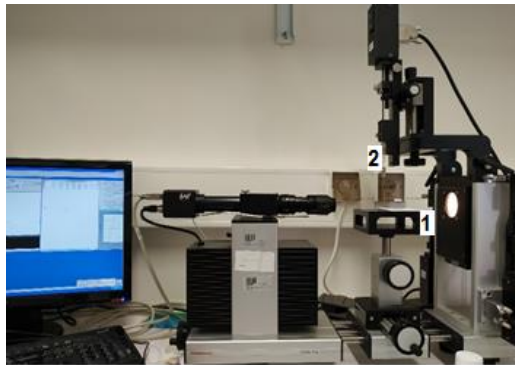


Figura 17 – Sistema de ângulos de contacto OCA (Complexo de Laboratórios Tecnológicos - Universidade de Aveiro)

Em cada ensaio, colocou-se a superfície lisa da folha na plataforma (1) posicionada por baixo da seringa de água pura (2) e, com auxílio do software, deixou-se cair uma gota na superfície da folha e determinou-se o ângulo de contacto com ajuste à forma de gota pelo método de ajuste elipse. Para cada folha determinaram-se ângulos de contacto ao longo de toda a superfície para calcular um valor médio representativo da folha completa já que existem irregularidades na sua superfície. Os ângulos de contacto determinados para cada folha estão apresentados na Tabela A.8 do Anexo A.

As folhas laboratoriais foram preparadas, de acordo com a norma ISO 5269-1, num formador de folhas semiautomático. Em primeiro lugar, colocaram-se 30,0 g de pasta branqueada em água desmineralizada. Após um período mínimo de 4 horas de embebição, colocou-se a pasta num copo de desfibrção com 2 litros de água desmineralizada a

desfibrar a 30 mil rotações. Depois da desfibração, preparou-se uma suspensão em 15 litros de água desmineralizada a $20,0^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ de modo a obter uma consistência de 0,2 %. Para formar uma folha com gramagem de $65 \text{ g/m}^2 \pm 2 \text{ g/m}^2$, colocaram-se 650 mL desta suspensão no formador semiautomático. Estas folhas foram prensadas a 410 kPa durante 5 e 2 minutos e, por fim, de acordo com a norma ISO 187, foram colocadas numa sala condicionada, com uma temperatura de 23°C e humidade relativa de 50 %.

4.3 – Porosidade, volume específico e propriedades de absorção

O volume específico e as propriedades de absorção foram determinadas para as seis pastas (sem e com *knots*) de acordo com procedimento Escandinavo de teste de absorção, SCAN-C33:80. Em primeiro lugar, preparou-se, para cada pasta, uma peça de teste cilíndrica (*pad*) com 50 mm de diâmetro a partir de aproximadamente 3 gramas da amostra (m_i), utilizando uma formador de peças de testes como o ilustrado na Figura 18 [32].

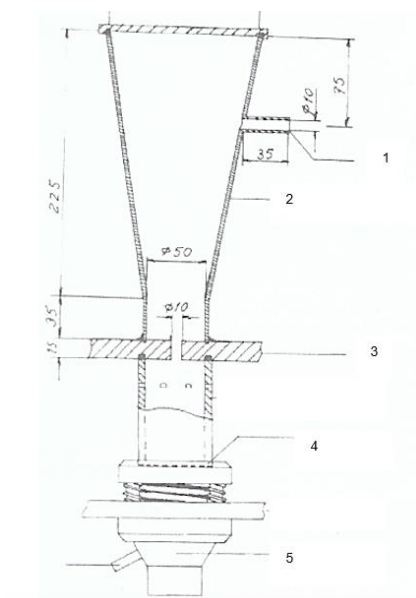


Figura 18 - Formador da peça de teste [32].

Este equipamento está conectado a um sistema de vácuo para permitir que o vapor de ar seja mantido desde o tubo de entrada (1) até ao de saída (5). A pasta é introduzida através do tubo de entrada e é desintegrada no funil (2) e passa pelo restritor (3) para forma do *pad* na parte superior da rede (4) [32].

A porosidade do *pad* (ε) foi determinada pela equação 29,

$$\varepsilon = \frac{V_t - \frac{m_i}{\rho}}{V_t} \quad (29)$$

em que V_t é o volume total do *pad* e ρ a densidade intrínseca da pasta. O volume total do *pad* foi determinado pela equação 30,

$$V_t = A h_1 \quad (30)$$

em que, A corresponde à área da base do *pad* e, é igual a $19,64 \text{ cm}^2$ uma vez que o diâmetro do formador é de 50 mm [32]. A densidade intrínseca da pasta foi determinada pela equação 31,

$$\rho = y_C \rho_C + y_{HC} \rho_{HC} \simeq (1 - y_{Xil}) \rho_C + y_{Xil} \rho_{Xil} \quad (31)$$

em que y_C e y_{HC} os teores de celulose de densidade ρ_C e de hemiceluloses, de densidade ρ_{HC} , respetivamente. Considerou-se que o teor de hemiceluloses de cada pasta corresponde ao teor de xilose (Xil), apresentadas na Tabela 2. A densidade da xilose foi considerada igual a $1,3 \text{ g/cm}^3$ e a densidade da celulose determinada pela equação 32,

$$\rho_C = DC \rho_{C,c} + (1 - DC) \rho_{C,am} \quad (32)$$

em que DC é o grau de cristalinidade (71 %) e $\rho_{C,c}$ e $\rho_{C,am}$ são a densidade de celulose cristalina e amorfa, respetivamente ($\rho_{C,c} = 1,59 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_{C,am} = 1,40 \text{ g/cm}^3$) [24].

Para determinar o volume específico do *pad* (v) pela equação 33, colocou-se o *pad* no prato perfurado, aplicando um peso de 500 gramas durante 30 segundos e mediu-se a sua altura (h_2).

$$v = \frac{A h_2}{m_i} \quad (33)$$

Para determinar o tempo de absorção por capilaridade (t) e a capacidade (C_{abs}) é necessário utilizar um banho de água a $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, ajustar o nível de água de tal forma que a superfície perfurada do prato esteja em contacto com a superfície do banho e colocar o prato perfurado, que contém o *pad*, nesta superfície como ilustrado na Figura 19. Nesse instante, começa-se a contar o tempo até ao momento em que água atinga a superfície do *pad*, obtendo, assim, o tempo de absorção por capilaridade. Para determinar a capacidade de absorção (equação 34) deixa-se o *pad* absorver durante mais 30 segundos, retira-se da superfície com água para drenar durante 30 segundos e retira-se o peso para pesar o *pad* molhado (m_f) [32].

$$C_{abs} = \frac{m_f - m_i}{m_f} \quad (34)$$

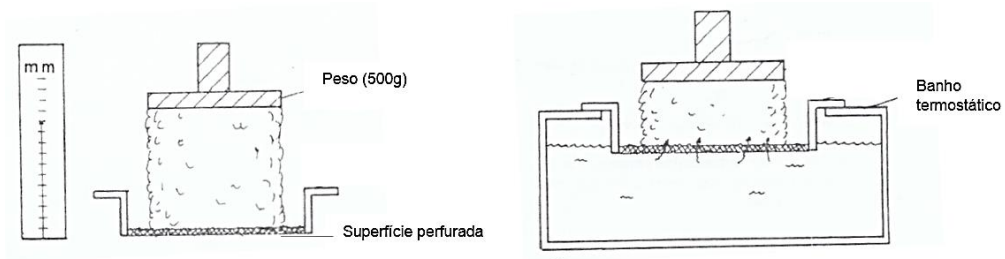


Figura 19 – Ilustração do procedimento experimental para a determinação do volume específico (à esquerda) e do tempo de absorção (à direita) [32].

5 – Análise e discussão dos resultados

5.1 – Isotérmicas de Sorção

Os resultados experimentais das isotérmicas de sorção para as três temperaturas encontram-se nas Tabelas A.1-A.7 do Anexo A. A representação gráfica das isotérmicas de cada pasta (sem *knots*) estão apresentadas na Figura 20 e da Pasta 2 com e sem *knots* estão apresentadas na Figura 21.

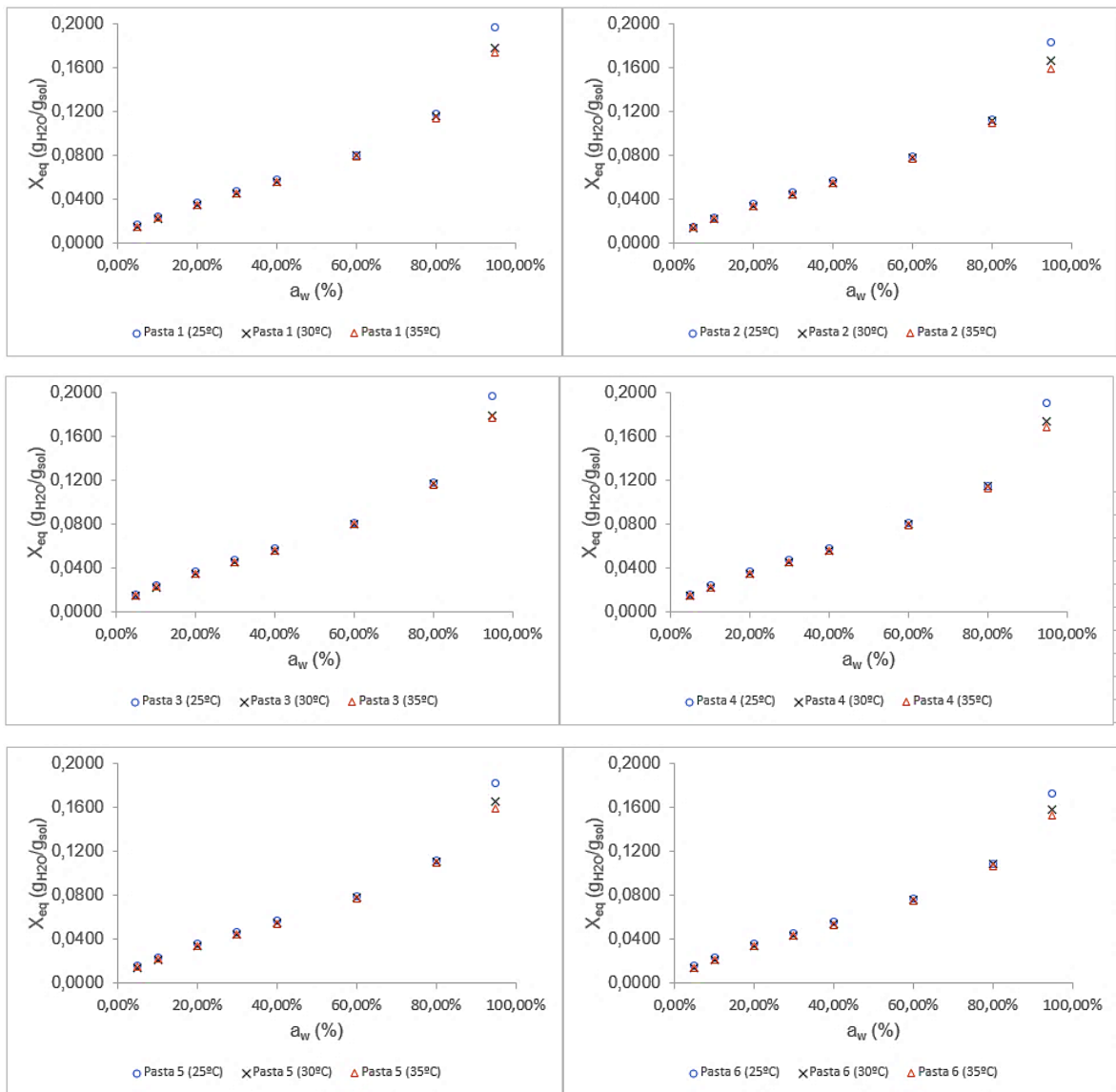


Figura 20 – Isotérmicas de sorção das seis pastas sem *knots* a três temperaturas (25, 30 e 35°C).

Da análise da Figura 20, observa-se que, as isotérmicas são do tipo II como esperado, pois estas são típicas de polímeros hidrofílicos, tais como as fibras celulósicas [24]. Além disso,

verifica-se uma ligeira diminuição no teor de humidade em equilíbrio com o aumento da temperatura, predominantemente a pressões relativas elevadas. Esta diminuição é um resultado esperado, pois, com o aumento da temperatura há aumento do estado de excitação das moléculas de água e, conseqüentemente, aumento da distância entre as moléculas e diminuição das forças atrativas entre estas. A diminuição da energia de ligação entre as moléculas de água e a superfície do material absorvente, pode resultar na quebra destas ligações e, conseqüentemente, na diminuição do teor de humidade em equilíbrio para determinada valor de atividade da água.

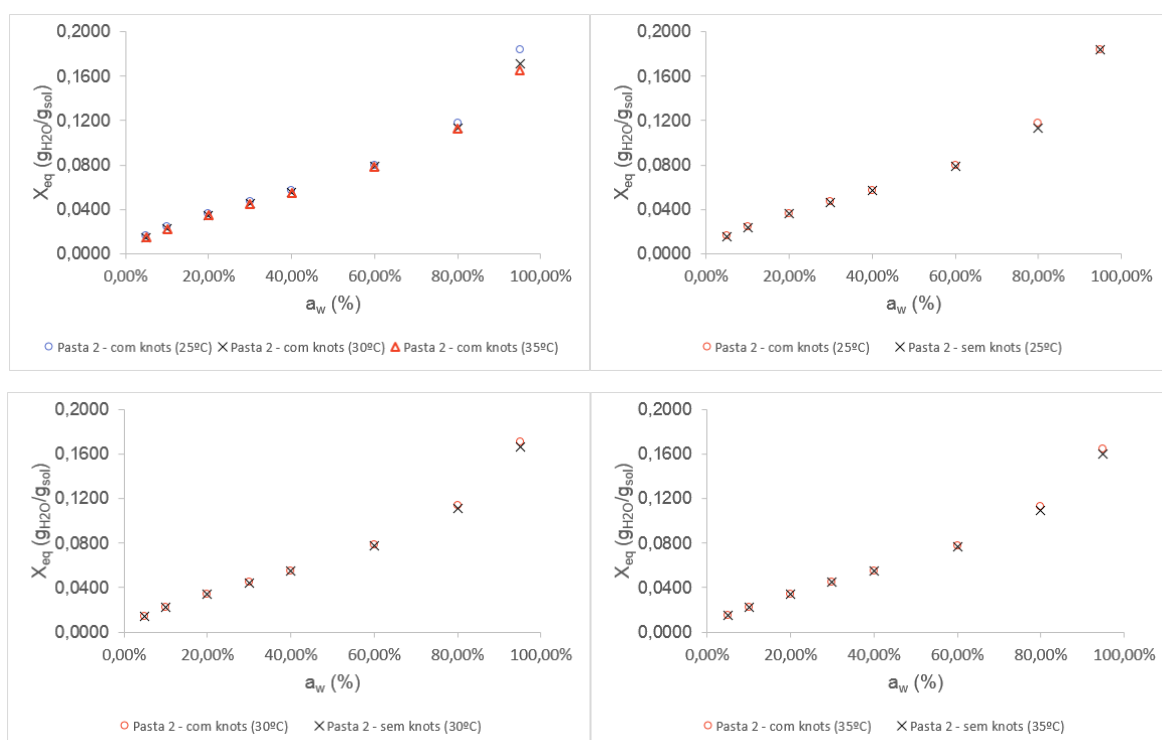


Figura 21 – Isotérmicas de sorção da Pasta 2 com *knots* a 25, 30 e 35°C e isotérmicas de sorção da Pasta 2 com e sem *knots* a cada temperatura.

Na Figura 21 observa-se igualmente a diminuição do teor de humidade em equilíbrio com o aumento da temperatura. Além disso, verifica-se que, na presença de *knots* há um ligeiro aumento do teor de humidade em equilíbrio para pressões reativas mais elevadas, tornando-se ligeiramente mais acentuado com o aumento a temperatura.

O modelo GAB foi utilizado para ajustar estes dados experimentais e os parâmetros da avaliação do ajuste deste modelo aos pontos experimentais (r^2 -coeficiente de correlação; EF – eficiência de modelação e $SQRT$ -raiz quadrada do erro quadrático) estão apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores do coeficiente de determinação, eficiência de modelação e raiz quadrada do erro quadrático.

Pasta		r^2			EF			SQRT		
		25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C
1	Sem Knots	0,9986	0,9927	0,9989	1,00	1,00	1,00	3×10^{-4}	9×10^{-4}	3×10^{-4}
2		0,9959	0,9932	0,9989	1,00	1,00	1,00	7×10^{-4}	9×10^{-4}	3×10^{-4}
3		0,9961	0,9933	0,9989	1,00	1,00	1,00	0	9×10^{-4}	3×10^{-4}
4		0,9936	0,9930	0,9987	1,00	1,00	1,00	1×10^{-3}	9×10^{-4}	3×10^{-4}
5		0,9948	0,9931	0,9988	1,00	1,00	1,00	9×10^{-4}	8×10^{-4}	3×10^{-4}
6		0,9969	0,9935	0,9991	1,00	1,00	1,00	6×10^{-4}	8×10^{-4}	2×10^{-4}
2	Com Knots	0,9990	0,9938	0,9989	1,00	1,00	1,00	5×10^{-4}	8×10^{-4}	3×10^{-4}

A partir da análise da Tabela 4 e pelo que foi dito em 4.1, verifica-se que, o modelo tem bom ajuste aos pontos experimentais, pois o coeficiente de determinação é superior a 0,99, a eficiência de modelação é, sempre, igual a 1 e a raiz quadrada do erro quadrático tende para valores muito próximos de zero (10^{-4}).

A capacidade da monocamada, X_m , as constantes do modelo GAB, K e C , e os respetivos os padrão (dX_m , dK e dC), determinados conforme apresentado no Anexo B, estão apresentados na Tabela 5, Tabela 6 e na Tabela 7, respetivamente.

Tabela 5 – Capacidade da monocamada determinada por ajuste do modelo GAB aos pontos experimentais, a 25, 30 e 35°C e respetivo erro padrão, obtidos para as seis pastas celulósicas.

Pasta		$X_m \pm dX_m (g_{H_2O}/g_{sol})$		
		T = 25°C	T = 30°C	T = 35°C
1	Sem Knots	$0,048 \pm 0,001$	$0,046 \pm 0,004$	$0,046 \pm 0,003$
2		$0,047 \pm 0,003$	$0,046 \pm 0,004$	$0,046 \pm 0,003$
3		$0,047 \pm 0,003$	$0,047 \pm 0,004$	$0,047 \pm 0,003$
4		$0,048 \pm 0,004$	$0,047 \pm 0,004$	$0,046 \pm 0,003$
5		$0,048 \pm 0,003$	$0,046 \pm 0,004$	$0,046 \pm 0,003$
6		$0,047 \pm 0,003$	$0,046 \pm 0,004$	$0,045 \pm 0,003$
2	Com Knots	$0,047 \pm 0,002$	$0,046 \pm 0,003$	$0,045 \pm 0,003$

Da análise da Tabela 5 verifica-se que, a capacidade da monocamada diminui com o aumento da temperatura. A diminuição é mais significativa entre 25°C e 30°C do que entre 30°C e 35°C. A diminuição do teor de humidade em equilíbrio com o aumento da temperatura está de acordo com as conclusões anteriores, isto é, o aumento de estado de excitação, favorecida pelo aumento da temperatura, resulta na diminuição das forças atrativas entre as moléculas de água e a superfície do material e, conseqüentemente, na

diminuição da ocupação da monocamada. Além disso, verifica-se que a influência dos *knots* é pouco significativa na capacidade de retenção de moléculas de água na superfície do material.

Tabela 6 - Constantes C , determinadas por ajuste do modelo GAB aos pontos experimentais, a 25, 30 e 35°C e respectivos erros padrão, obtidos para as seis pastas celulósicas.

Pasta		$C \pm dC$ (adm)		
		$T = 25^{\circ}C$	$T = 30^{\circ}C$	$T = 35^{\circ}C$
1	Sem Knots	$10,7 \pm 0,6$	10 ± 1	$9,8 \pm 0,7$
2		$11,0 \pm 0,9$	$9,9 \pm 0,9$	$9,5 \pm 0,7$
3		12 ± 1	$10,0 \pm 0,9$	$9,5 \pm 0,7$
4		11 ± 1	$9,9 \pm 0,9$	$9,4 \pm 0,7$
5		11 ± 1	$9,6 \pm 0,9$	$9,4 \pm 0,7$
6		$11,5 \pm 0,9$	$9,8 \pm 0,9$	$9,4 \pm 0,6$
2	Com Knots	$10,4 \pm 0,4$	$9,8 \pm 0,8$	$9,5 \pm 0,7$

Tabela 7 – Constantes K determinadas por ajuste do modelo GAB aos pontos experimentais, a 25, 30 e 35°C e respectivos erros padrão, obtidos para as seis pastas celulósicas.

Pasta		$K \pm dK$ (adm)		
		$T = 25^{\circ}C$	$T = 30^{\circ}C$	$T = 35^{\circ}C$
1	Sem Knots	$0,77 \pm 0,05$	$0,78 \pm 0,09$	$0,80 \pm 0,08$
2		$0,76 \pm 0,07$	$0,77 \pm 0,09$	$0,78 \pm 0,08$
3		$0,78 \pm 0,07$	$0,78 \pm 0,09$	$0,80 \pm 0,07$
4		$0,76 \pm 0,09$	$0,77 \pm 0,09$	$0,79 \pm 0,08$
5		$0,75 \pm 0,08$	$0,77 \pm 0,09$	$0,78 \pm 0,08$
6		$0,75 \pm 0,07$	$0,76 \pm 0,09$	$0,78 \pm 0,07$
2	Com Knots	$0,78 \pm 0,04$	$0,77 \pm 0,08$	$0,80 \pm 0,07$

As constantes C e K do modelo GAB são parâmetros energéticos relacionados com a entalpia de sorção na monocamada e na multicamada, respetivamente. Analisando os parâmetros do modelo GAB apresentados na Tabela 6 e na Tabela 7, verifica-se que, a temperatura tem efeito negativo em C e positivo em K , tal como já tem sido reportado para materiais celulósicos [24] [33]. O efeito da temperatura sobre C é mais acentuado do que sobre K , o que resulta numa entalpia de sorção superior na monocamada e traduz a maior força de interação entre as moléculas de água na monocamada do que na multicamada. Os valores de K compreendidos entre 0,6 e 0,8 indicam que a multicamada é estruturada e que as moléculas de água da multicamada têm propriedades diferentes das moléculas de água no estado líquido [24]. Além disso, verifica-se que os *knots* provocam decréscimo de C . Os *knots*, apresentam fibras mais aglomeradas e compactas, o que torna a força de

ligação efetiva entre as moléculas de água e estas fibras da superfície mais fraca quando comparada com fibras não aglomeradas (ausência de *knots*).

Estas constantes foram utilizadas para calcular a área superficial (S) através da equação 2 e os valores obtidos estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Área superficial das pastas em estudo a 25, 30 e 35°C

Pasta		$S (m^2/g_{sol})$		
		$T = 25^{\circ}C$	$T = 30^{\circ}C$	$T = 35^{\circ}C$
1	Sem <i>Knots</i>	201	194	191
2		196	193	191
3		198	195	195
4		200	196	193
5		199	194	191
6		195	192	189
2	Com <i>Knots</i>	197	194	190

Da análise da Tabela 8 verifica-se que, a área superficial diminui com o aumento da temperatura, o que traduz que as moléculas de água estão menos acessíveis para formar ligações de hidrogénio com a superfície do material, resultante do aumento do estado de excitação destas. A área superficial e a capacidade da monocamada estão diretamente relacionadas (equação 2), pois a melhor acessibilidade das microfibrilas para adsorver as moléculas de água (maior S) favorece a ligações de hidrogénio entre as moléculas de água e a superfície (maior X_m).

O modelo GAB, utilizado para o ajuste aos pontos experimentais, prevê uma cobertura incompleta da superfície do material adsorvente devido à obstrução de locais, resultante das interações entre moléculas adsorvidas na superfície. A fração de locais ocupados (ξ^{l_1}) foi determinada através da equação 6, utilizando as constantes do modelo GAB obtidas. Estes valores estão apresentados na Tabela B.4 do Anexo B e representados graficamente na Figura 22 e a fração máxima de locais ocupados ($\xi_{máx}^{l_1}$) está apresentada na Tabela 9.

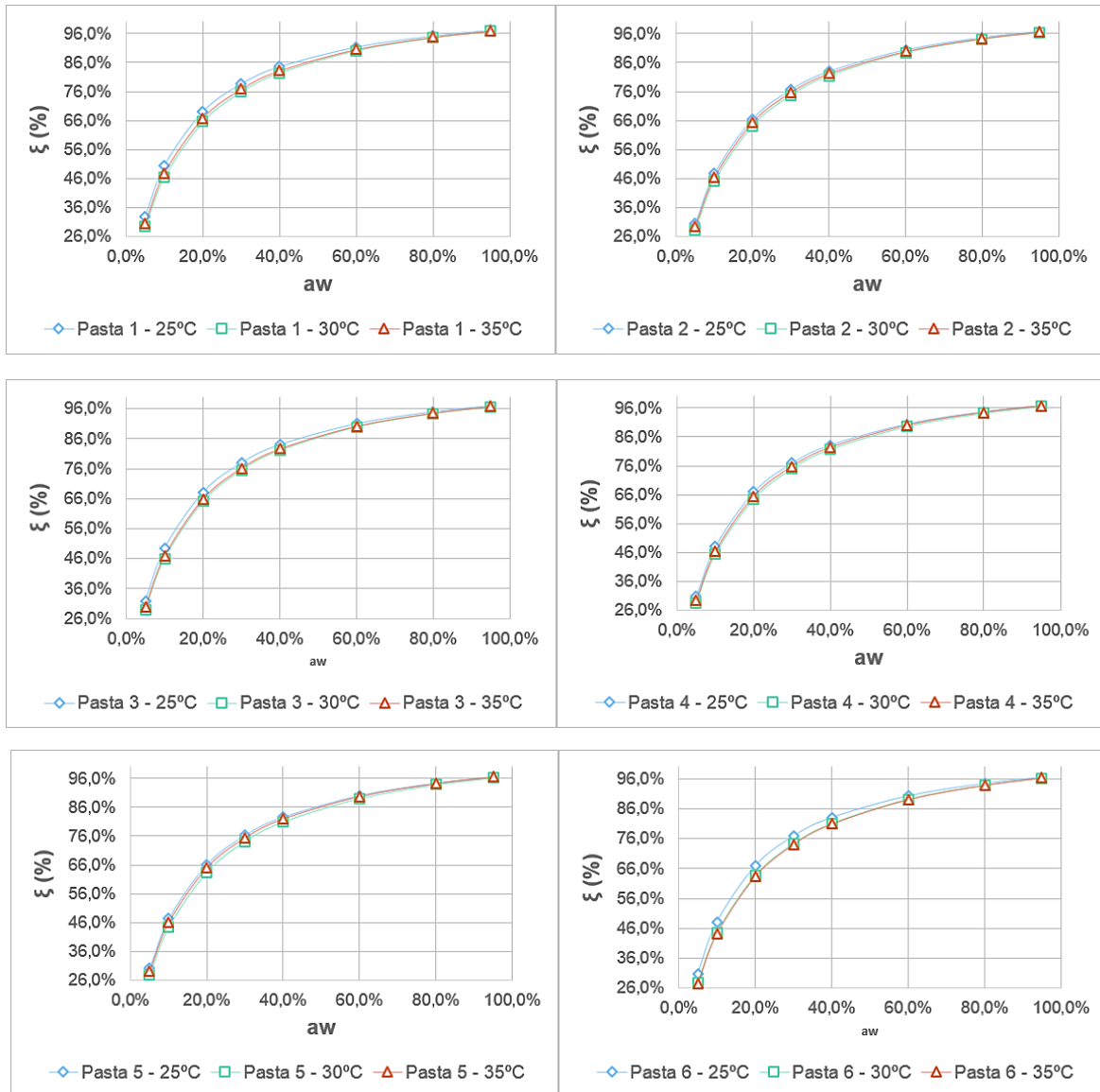


Figura 22 - Representação gráfica da fração de locais ocupados em função da humidade relativa de água, para as seis pastas em *knots*.

Tabela 9 - Fração máxima de locais ocupados das pastas em estudo a 25, 30 e 35°C.

Pasta		$\xi_{m\acute{a}x}^{l_1}$ (%)		
		$T = 25^{\circ}C$	$T = 30^{\circ}C$	$T = 35^{\circ}C$
1 2 3 4 5 6	Sem <i>knots</i>	96,7	96,7	96,9
		96,7	96,4	96,5
		97,0	96,7	96,8
		96,7	96,5	96,7
		96,5	96,2	96,4
		96,6	96,2	96,4
2	Com <i>knots</i>	96,7	96,5	96,6

Pela análise da Figura 22 observa-se um crescimento mais acentuado da fração de locais ocupadas para teores de humidade baixos (até $a_w = 40\%$), a partir do qual se observa um aumento mais ligeiro até à fração máxima de locais ocupados. Este resultado evidencia o pressuposto da cobertura incompleta da superfície do material adsorvente e da formação da multicamada pois, inicialmente a superfície apresenta mais locais para as moléculas de água formarem ligações de hidrogénio com a superfície e, à medida que se forma a monocamada de água, a superfície torna-se menos acessível devido à obstrução dos locais ainda livres, resultantes das interações entre moléculas adsorvidas na superfície, favorecendo a ligações entre moléculas de água ao invés da ligação destas com a superfície. Os valores de ocupação máxima da monocamada são resultados que demonstram boa afinidade da superfície do material adsorvente para as moléculas de água, pois obtiveram-se valores de $\xi_{máx}^{l_1}$ superiores a 96% para todas as pastas celulósicas em estudo.

A influência da temperaturas nas constantes C e K é descrita pelas equações 7 e 8 e os valores C_0 , K , ΔH_c e ΔH_K , obtidos pela linearização dessas equações (equações 25 e 26), e os respetivos erros padrão, determinados conforme apresentado no Anexo B, encontram-se apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores C_0 , K_0 , ΔH_c e ΔH_K e respetivos erros padrão.

Pasta		$C_0 \pm dC_0$ (adm)	$\Delta H_c \pm d\Delta H_c$ (kJ/mol)	$K_0 \pm dK_0$ (adm)	$\Delta H_K \pm d\Delta H_K$ (kJ/mol)
1	Sem knots	$0,5 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,9$	$2,9 \pm 0,2$	$-3,3 \pm 0,2$
2		$0,2 \pm 0,1$	12 ± 3	$1,7 \pm 0,4$	$-2,1 \pm 0,6$
3		$0,02 \pm 0,01$	16 ± 4	$2,0 \pm 0,5$	$-2,4 \pm 0,6$
4		$0,2 \pm 0,1$	13 ± 3	$2,6 \pm 0,4$	$-3,0 \pm 0,4$
5		$0,2 \pm 0,1$	13 ± 5	$2,3 \pm 0,2$	$-2,7 \pm 0,2$
6		$0,02 \pm 0,01$	16 ± 5	$2,4 \pm 0,4$	$-2,9 \pm 0,4$
2	Com knots	$0,7 \pm 0,3$	7 ± 1	2 ± 1	-2 ± 1

Da análise dos valores apresentados na Tabela 10 verifica-se que, C_0 , o fator entrópico entre a monocamada e a multicamada, é maior do que 1, pois de um ponto de vista entrópico, as moléculas de água preferem estar na multicamada. O fator entrópico entre o *bulk* e a multicamada (K_0) é maior do que 1 devido à maior entropia das molécula de água no *bulk*. Os valores de ΔH_c obtidos são positivos o que indica que a interação entre a água e os locais ativos é exotérmica. Os valores de ΔH_K são negativos e inferiores aos anteriores, indicando que, a energia de ligação das moléculas na multicamada é menor. Além disto, pode-se concluir que a entalpia associada com as moléculas adsorvidas segue

a ordem $H_1 > H_n > H_L$, o que afirma que a interação na monocamada é mais forte do que na multicamada.

O calor isostérico de adsorção (Q_{st}^{net}) mede a energia das forças de ligação entre as moléculas de adsorbato e o adsorvente e foi estimado em função de X_{eq} (Figura 23) e o valor máximo determinado teoricamente como sendo, $Q_{st,máx}^{net} = \Delta H_C + (-\Delta H_K)$ (Tabela 11).

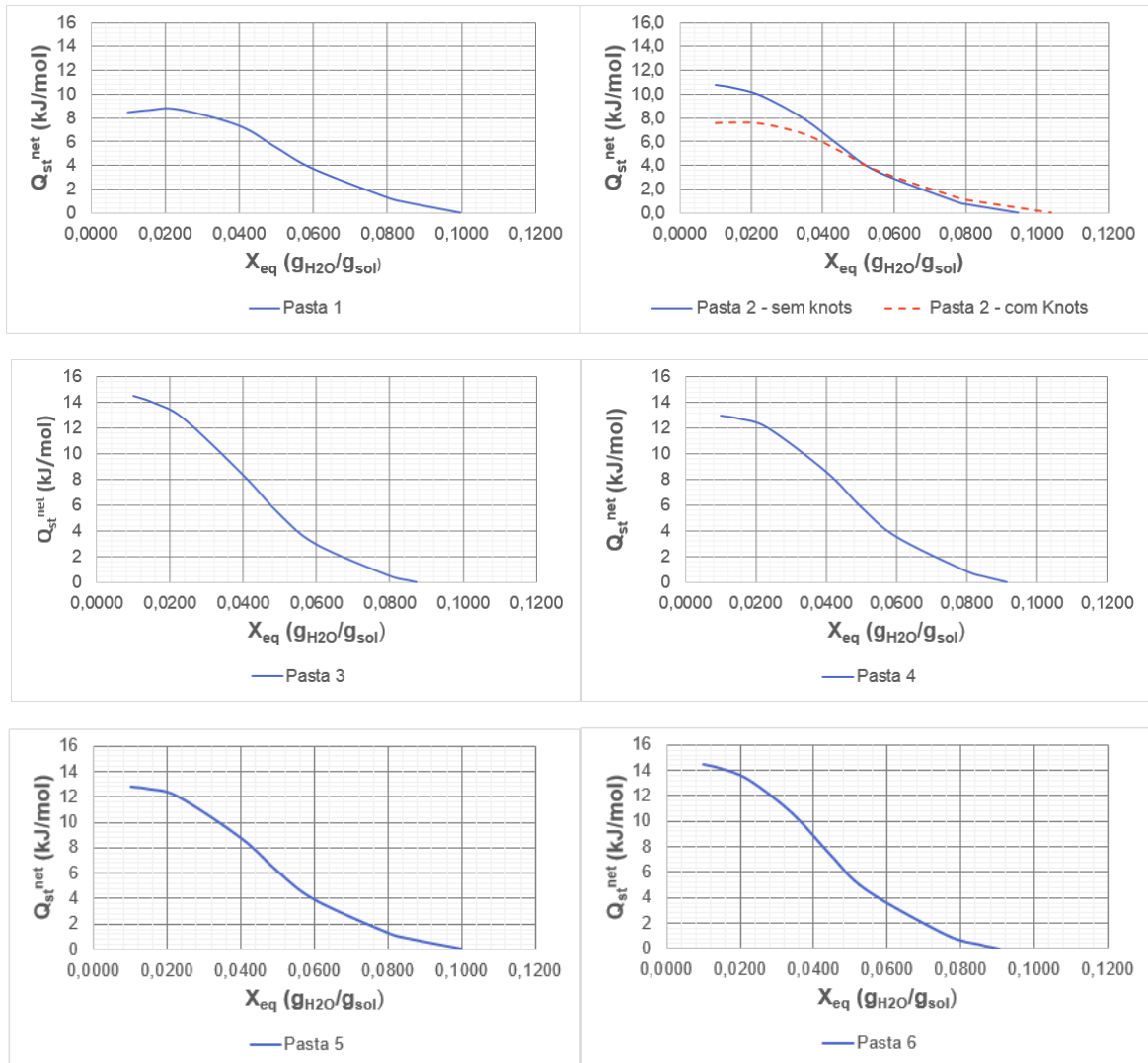


Figura 23 – Representação gráfica do calor isostérico de adsorção em função do teor de humidade em equilíbrio para as seis pastas celulósicas em estudo.

Tabela 11 - Calor isostérico máximo (teórico) e respetivo erro padrão.

Pasta		$Q_{st,máx}^{net} \pm dQ_{st,máx}^{net}$ (kJ/mol)
1	Sem knots	11 ± 1
2		14 ± 4
3		19 ± 5
4		16 ± 4
5		15 ± 5
6		18 ± 6
2	Com knots	9 ± 2

O calor isostérico de adsorção é positivo para todas as pastas, o que traduz o carácter endotérmico da dessorção. Através da análise da Figura 23 verifica-se que, esta grandeza diminui com o aumento do teor de humidade em equilíbrio e que, na região da monocamada, a água está firmemente ligada ao material, pois corresponde à zona em que se observam energia de interação mais elevada. Com o aumento do teor de humidade, os locais mais ativos tornam-se ocupados e a adsorção ocorre nos locais menos ativos dando calores de adsorção mais baixo. Isto pode ainda ser explicado pelo facto de quanto maior o teor de humidade, menor é a energia necessária para remover as moléculas do material e, conseqüente, menor é o calor isostérico de adsorção. O calor isostérico de adsorção tende para zero, o que indica que o calor total de adsorção tende para o valor do calor de vaporização de água pura. O teor de humidade em equilíbrio para o qual o calor isostérico de adsorção tende para zero é, geralmente, indicativo da quantidade total de moléculas de água adsorvidas no material e, corresponde ao X_{eq} para a qual as moléculas da multicamada têm comportamento iguais a moléculas de água no estado líquido. Os resultados de calor isostérico de adsorção para diferentes valores de teor de humidade em equilíbrio permitem, portanto, comprovar a existência de três classes de água com transição contínua desde água firmemente ligada à superfície (monocamada) até moléculas de água livres.

Os resultados obtidos de calor isostérico de adsorção devem corresponder a interpretação física dos parâmetros C e K do modelo GAB, já que C e Q_{st}^{net} medem a força de ligação entre as moléculas na monocamada e K a interação na multicamada. Dado que o calor isostérico de adsorção é determinado pelos pontos experimentais a 25, 30 e 35°C, a seguinte análise não é feita com os parâmetros C e K , mas sim, com as entalpias determinadas a partir desses valores para as três temperaturas, ΔH_C e ΔH_K , respetivamente. Pela análise da Tabela 10, da Tabela 11 e da Figura 23 verifica-se que, de facto, o maior valor da diferença entre as entalpias na monocamada e multicamada (ΔH_C), que traduz maior entalpia de sorção na monocamada, corresponde a um maior valor

de Q_{st}^{net} , sendo que, a força de ligação é superior para a 3 e 6, seguindo-se as Pastas 5,4,2 e 1. O efeito dos *knots* é bem evidenciados na Figura 23, já que se observa uma diminuição acentuada do calor isostérico de adsorção na monocamada, o que realça a conclusão anterior, isto é, a presença de fibras mais aglomeradas e compactas, torna a força de ligação entre as moléculas de água e estas fibras da superfície mais fraca, quando comparada com fibras não aglomeradas (ausência de *knots*). Da análise da Figura 23 observa-se, ainda que, o calor isostérico de adsorção das Pastas 3 e 6 atingem zero a teores de humidade mais baixos e o da Pasta 5 e 1 atingem zero a teores de humidade mais elevados. Este resultado indica que a Pasta 3 e 6 apresentam uma multicamada menos estruturada e que as moléculas de água desta têm propriedades mais semelhantes às moléculas de água no estado líquido, quando comparado com as restantes Pastas, o que corresponde a diferenças entre o calor de condensação de água pura e a entalpia de sorção na multicamada mais baixos, ou seja, a valores de ΔK menores em módulo. Este resultado é suportado pelos resultados obtidos através do modelo GAB, pois, pela análise da Tabela 10 verifica-se que, de facto, considerando o desvio padrão associado, a Pasta 3 e 6 apresentam $|\Delta K|$ mais baixos enquanto que a Pastas 5 e 1 apresentam os valores em módulo mais elevados. O teor de humidade para o qual o calor isostérico de adsorção atinge o valor máximo é visto como a transição entre moléculas ligadas e moléculas livres. Este valor de teor de humidade em equilíbrio era esperado corresponder à capacidade da monocamada X_m . Contudo pela análise da Tabela 5 e Figura 23 verifica-se que, o calor de adsorção atinge o valor máximo a teores de humidade inferiores à capacidade da monocamada mas que este valor corresponde a teor de humidade na região da multicamada (região em que se observam decréscimo acentuado no calor isostérico de adsorção). Esta diferença pode não invalidar os resultados obtidos, já que o facto de se considerar Q_{st}^{net} independente da temperatura na linearização da equação de Clausius-Clapeyron (27) permite apenas tirar conclusões com valores médios, sendo necessário utilizar pontos experimentais a mais temperaturas para tornar a aproximação mais válida.

5.2 – Ângulos de Contacto

Os vários ângulos de contacto determinados para cada folha laboratoriais de cada pasta fabril estão apresentados na Tabela A.8 do Anexo A e os ângulos de contacto médio ($\bar{\theta}$) estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Ângulo de contacto médio das folhas das seis pastas.

FOLHA DA PASTA	$\bar{\theta} \pm d\bar{\theta}$ (°)
1	17 ± 2
2	25 ± 1
3	25 ± 2
4	23 ± 1
5	23 ± 2
6	27 ± 2

Da análise da Tabela 12 verifica-se que, todas as folhas são molháveis, pois apresentam ângulos de contacto inferiores a 90° e que, as folhas 1, 4 e 5 são as que apresentam menores ângulos de contacto e, portanto, maior afinidade para as moléculas de água. Os ângulos de contacto estão relacionados a molhabilidade da superfície da folha que, por sua vez, deve estar relacionada com a afinidade da superfície do material absorvente para as moléculas de água (X_m e S). Na Figura 24 estão representados conjuntamente os ângulos de contacto médio e a capacidade da monocamada a 25°C .

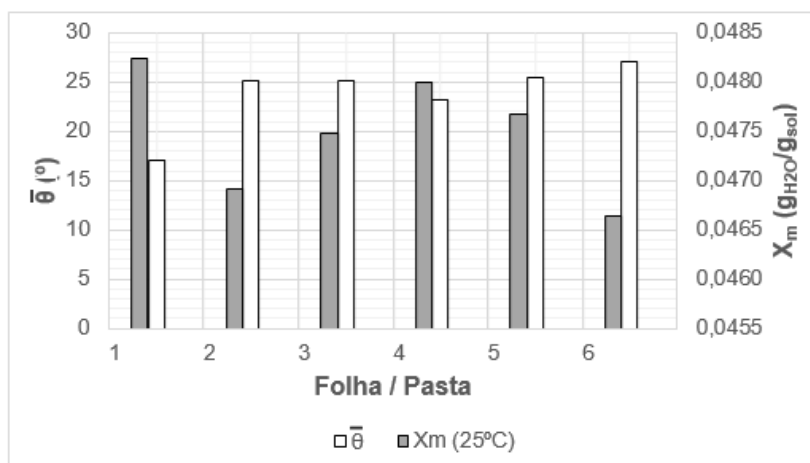


Figura 24 - Representação conjunto dos ângulos de contacto médio e da capacidade da monocamada a 25°C .

Pela Figura 24, verifica-se que, menores ângulos de contacto estão associados às pastas que apresentam maior capacidade de reter moléculas de água na superfície (maior X_m). Ou seja, as superfícies de fibras mais acessíveis às moléculas, proporcionam maior hidrofiliabilidade da superfície da pasta, que se traduz em menores ângulos de contacto medidos em folhas formadas a partir dessa pasta. Assim, pode-se concluir que a molhabilidade das folhas de pasta e a afinidade da superfície da pasta estão positivamente relacionadas.

5.3 – Porosidade, volume específico e propriedades de absorção

A porosidade, o volume específico do *pad* de cada pasta, as suas propriedades de absorção (capacidade e tempo de absorção) das pastas sem *knots* estão apresentadas na Tabela 13 e das pastas com *knots* na Tabela 14.

Tabela 13 – Porosidade, volume específico do *pad*, capacidade e tempo de absorção normalizado e porosidade das Pastas sem *knots*.

PASTA	ε (%)	v (cm^3/g_{sol})	C_{abs} (g_{H2O}/g_{sol})	t_n (s/g_{sol})
1	98,2	18,3	11,04	0,95
2	98,3	20,6	11,34	0,47
3	98,3	20,6	11,12	0,60
4	98,2	19,9	10,93	0,83
5	98,2	20,3	11,12	0,61
6	98,3	20,9	11,56	0,41

Tabela 14 – Porosidade, volume específico do *pad*, capacidade e tempo de absorção normalizado e porosidade das Pastas com *knots*.

PASTA	ε (%)	v (cm^3/g_{sol})	C_{abs} (g_{H2O}/g_{sol})	t_n (s/g_{sol})
1	97,80	13,4	11,16	0,82
2	98,19	16,4	12,19	0,59
3	98,32	17,3	10,84	0,61
4	98,15	15,2	10,71	0,91
5	98,13	16,7	11,41	0,56
6	98,24	16,4	11,74	0,50

Da análise da Tabela 13 verifica-se que, as Pastas 2 e 6 apresentam as melhores propriedades para ser utilizada como matéria prima de produtos absorventes, pois apresentam menor tempo de absorção, elevada capacidade de absorção, elevado volume específico e elevada porosidade. As Pastas 5,3 e 1 apesar de terem boa capacidade de absorção, são as que apresentam tempos de absorção mais longos e volume específico mais baixo, respetivamente. De entre as seis pastas estudadas, pode considerar-se que, a Pasta 4 é a menos adequada para ser utilizada em materiais absorventes pois, apresenta tempo de absorção longo e a menor capacidade de absorção. O efeito negativo da presença de fibras aglomeradas e compactadas (*knots*) no volume específico, porosidade é evidenciado pela análise da Tabela 13 e Tabela 14, pois há diminuição acentuada do volume específico e da porosidade. Os efeitos positivos dos *knots* na capacidade de

absorção, em todas as pastas, com exceção das Pasta 3 e 4, e no tempo de absorção das Pastas 1 e 5 não estão de acordo com o previsto, pois era esperado que a presença de *knots* piorasse as propriedades de absorção. Este resultado será posteriormente analisado tendo em conta o teor em *knots* de cada pasta.

Pela análise da Tabela 13 e da Tabela 14 é difícil entender de que forma as quatro propriedades se relacionam entre si. Por isso, fez-se o estudo multivariável destas propriedades utilizando o método *multivariate* do software *JMP trial 14*. Na Tabela 15 estão apresentados os coeficientes de correlação entre estas propriedades das pastas sem *knots* e, na Tabela 16 estão apresentados os coeficientes de correlação entre estas propriedades e a percentagem de *knots* das pastas com *knots*. Os coeficientes de correlação foram determinados pelo método de pares (*Pairwise method*) e os que estão apresentados a negrito evidenciam as correlações mais fortes, enquanto que os a itálico evidenciam as correlações desprezáveis, as restantes representam correlações fracas mas que podem ser consideradas.

Tabela 15 - Coeficientes de correlação entre as propriedades de absorção (volume específico (v), capacidade de absorção (C_{abs}), tempo de absorção normalizado (t_n) e porosidade (ϵ), respetivamente) das pastas sem *knots*.

	$v (cm^3/g_{sol})$	$C_{abs} (g_{H2O}/g_{sol})$	$t_n (s/g_{sol})$	ϵ (%)
$v (cm^3/g_{sol})$	1,0000	0,5933	-0,9071	0,8969
$C_{abs} (g_{H2O}/g_{sol})$	0,5933	1,0000	-0,8483	0,7701
$t_n (s/g_{sol})$	-0,9071	-0,8483	1,0000	-0,9213
ϵ (%)	0,8969	0,7701	-0,9213	1,0000

Tabela 16 - Coeficientes de correlação entre as propriedades de absorção (volume específico (v), capacidade de absorção (C_{abs}), tempo de absorção normalizado (t_n) e porosidade (ϵ), respetivamente) e percentagem de *knots* das pastas com *knots*.

	$v (cm^3/g_{sol})$	$C_{abs} (g_{H2O}/g_{sol})$	$t_n (s/g_{sol})$	ϵ (%)	<i>knots</i> (%)
$v (cm^3/g_{sol})$	1,0000	<i>0,2053</i>	-0,7470	0,9233	<i>-0,0282</i>
$C_{abs} (g_{H2O}/g_{sol})$	<i>0,2053</i>	1,0000	-0,6385	<i>0,1049</i>	0,4526
$t_n (s/g_{sol})$	-0,7470	-0,6385	1,0000	-0,5678	-0,3409
ϵ (%)	0,9233	<i>0,1049</i>	-0,5678	1,0000	-0,3408
<i>knots</i> (%)	<i>-0,0282</i>	0,4526	-0,3409	-0,3408	1,0000

Da análise da Tabela 15 verifica-se que, o tempo de absorção se relaciona negativamente com o volume específico, com a porosidade e com a capacidade de absorção. Assim, constata-se que, o fenómeno de absorção é favorecido pelo maior volume específico e pela maior porosidade, pois os resultados indicam que quanto mais volumoso e poroso é o material menor é o tempo de absorção e maior é a capacidade de absorção. Pela análise da Tabela 16, confirma-se a conclusão anterior, isto é, que quanto mais volume e poroso é o material maior é capacidade de absorção e menor é o tempo de absorção de água no mesmo. Além disso, verifica-se ainda que a quantidade de *knots* afeta positivamente a capacidade e a velocidade de absorção. Contudo, constata-se que o teor de *knots* afeta negativamente a porosidade do *pad*. Assim, a maior capacidade e velocidade de absorção não confere melhores propriedades de absorção ao *pad*, já que proporciona a diminuição da porosidade deste, mas corresponde à absorção de água nos *knots*.

As correlações entre estas propriedades e as propriedades de superfície (mencionadas em 5.1 e 5.2) foram também determinadas pela análise multivariável, utilizando o método *multivariate* do software *JMP trial 14*. Os coeficientes de correlação, apresentados na Tabela 17, foram, também, determinados pelo método de pares (*Pairwise method*).

Tabela 17 - Coeficientes de correlação entre as propriedades de absorção por capilaridade ($\varepsilon, \nu, C_{abs}, t_n$), ângulos de contacto (θ) e as propriedades de adsorção (X_m, S, Q_{st}^{net}).

	ε	ν	C_{abs}	t_n	θ	X_m	S	$Q_{st,max}^{net}$
ε	1,0000	0,8969	0,7701	-0,9213	0,8400	-0,9329	-0,9329	0,6797
ν	0,8969	1,0000	0,5933	-0,9071	0,9894	-0,8169	-0,8169	0,8044
C_{abs}	0,7701	0,5933	1,0000	-0,8483	0,5844	-0,9334	-0,9334	0,3181
t_n	-0,9213	-0,9071	-0,8483	1,0000	-0,8942	0,9605	0,9605	-0,5852
θ	0,8400	0,9894	0,5844	-0,8942	1,0000	-0,7886	-0,7886	0,8064
X_m	-0,9329	-0,8169	-0,9334	0,9605	-0,7886	1,0000	1,0000	-0,4998
S	-0,9329	-0,8169	-0,9334	0,9605	-0,7886	1,0000	1,0000	-0,4998
$Q_{st,max}^{net}$	0,6797	0,8044	0,3181	-0,5852	0,8064	-0,4998	-0,4998	1,0000

Os coeficientes de correlação obtidos entre as propriedades de adsorção (X_m, S) e a molhabilidade da superfície (θ), apresentados na Tabela 17, confirmam as conclusões anteriores, isto é, que a molhabilidade (menor θ) e que a afinidade da superfície do material (maior X_m e S) estão positivamente relacionadas. Pela análise da Tabela 17 verifica-se ainda que, o material mais poroso e mais volumoso apresenta menor tempo de absorção,

maior capacidade de absorção e menor área superficial específica e, conseqüentemente menor capacidade da monocamada, resultante das maiores deformações das fibras. Assim, conclui-se que as características que favorecem a maior absorção e a absorção rápida, nomeadamente a porosidade e o volume específico, desfavorecem a formação da monocamada. Os coeficientes de correlação referentes às relações com o calor isostérico de adsorção indicam que a maior energia de ligação entre fibras e as moléculas de água é característico de material mais poroso e mais volumoso e com menor área superficial específica, desfavorecendo a afinidade e a molhabilidade do material. Apesar dos coeficientes de correlação serem significativos, o grande erro relativo na determinação de Q_{st}^{net} contribui para as dificuldades de estabelecer correlações corretas.

5.4 – Relação entre as propriedades de absorção e a composição química e morfologia das fibras

A composição química e a morfologia das fibras da pasta determinam as propriedades finais do produto, neste caso do *pad* formado. Estes devem apresentar características tais como, elevado volume específico e elevada porosidade, absorção rápida, elevada capacidade de retenção de água e uma superfície hidrofílica. Na Figura 25 está apresentado o gráfico da análise do componente principal (PCA), determinada, novamente, no software *JMP trial 14*.

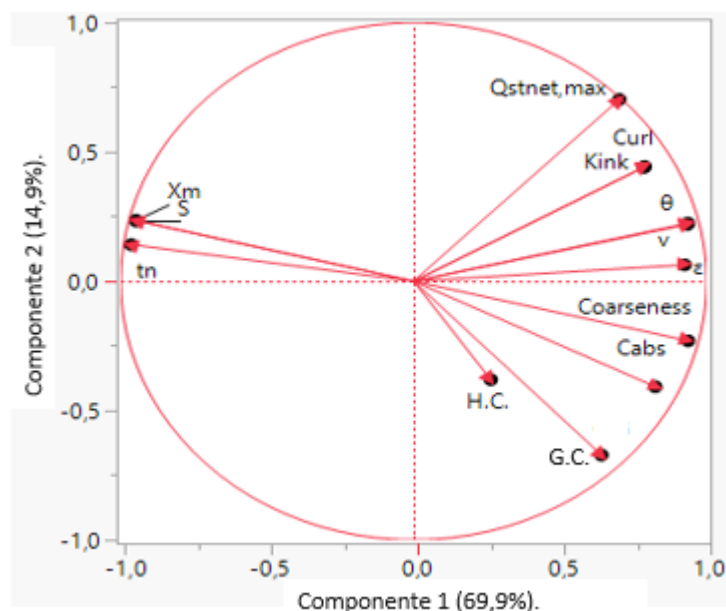


Figura 25 - Análise multivariável - análise do componente principal (PCA).

A análise do componente principal (PCA) é uma técnica estatística de análise multivariável, que consiste em transformar um conjunto de variáveis originais em outro conjunto de

variáveis de mesma dimensão denominadas de componentes principais. Cada componente principal é uma combinação de todas as variáveis originais e são independentes entre si. Estes são estimados de modo a manter o máximo de informação, em termos da variação total, contida nos dados [34]. As variáveis localizadas no mesmo quadrante apresentam uma correlação positiva entre si, mais forte quanto mais próximos estiverem, uma vez que contribuem positiva ou negativamente para os dois componentes principais. E, duas variáveis situadas em quadrantes opostos apresentam uma correlação negativa, entre si, já que tem efeitos contrários para os dois componentes principais. Quando situadas muito próximas do centro não pode ser estabelecida nenhuma correlação, uma vez que, existe um grau elevado de incerteza, justificado pela variância reduzida que apresentam. Por fim, duas variáveis situadas em quadrantes paralelos não apresentam, aparentemente, correlação entre si, uma vez que têm a mesma contribuição para um componente principal e contribuição contrária para o outro. Contudo, é fundamental ter em atenção qual a percentagem de variância total explicada por cada um dos componentes principais. Da análise da Figura 25 verifica-se que existe uma correlação positiva entre *curl*, *kink*, a porosidade e o volume específico do *pad*; entre a capacidade de absorção *coarseness* e o teor em grupos carboxílicos (*G. C.*) e entre a afinidade do material (X_m, S) e o tempo de absorção (t_n). Verifica-se ainda quem existe uma correlação negativa entre a capacidade de absorção (C_{abs}) e o tempo de absorção. Além disso, verifica-se que não existe correlação significativa entre o teor de hemiceluloses (*H. C.*) e as restantes propriedades. Por fim, apesar de se situarem em quadrantes paralelos, a contribuição para o componente 1 é mais significativa, pelo que se verifica que existe uma positiva (contribuem positivamente para o PC1) entre *curl*, *kink*, *coarseness*, grupos carboxílicos, ângulos de contacto, calor isostérico de adsorção, porosidade, volume específico e capacidade de absorção.

Além desta análise mais visual, fez-se, novamente a análise multivariável pelo método *multivariate* do software *JMP trial 14*. Os coeficientes de correlação multivariável entre as propriedades estudadas e a composição química (teor de hemiceluloses (*H. C.*), teor de grupos carboxílicos (*G. C.*)) e a morfologia das fibras (*coarseness* e deformações *kink* e *curl*) estão apresentadas na Tabela 18. Estes foram novamente determinados pelos métodos de pares (*Pairwise method*) e as relação entre as propriedades de absorção/adsorção foram omitidas dado que já foram analisadas anteriormente.

Tabela 18 - Coeficientes de correlação entre as propriedades de absorção, adsorção e a composição química e morfologia das fibras das pastas sem *knots*.

	<i>Coarseness</i>	<i>Kink</i>	<i>Curl</i>	<i>Teor H. C.</i>	<i>Teor G. C.</i>
ε	0,8678	0,6573	0,6156	-0,0519	0,4544
v	0,7843	0,8126	0,7797	0,1938	0,4853
C_{abs}	0,9598	0,4063	0,4505	0,1453	0,6824
t_n	-0,9537	-0,6103	-0,6084	-0,1888	-0,6748
θ	0,7817	0,8364	0,8218	0,2855	0,5173
X_m	-0,9727	-0,5846	-0,5765	-0,1597	-0,6909
S	-0,9727	-0,5846	-0,5765	-0,1597	-0,6909
<i>Coarseness</i>	1,0000	0,5644	0,6007	0,1686	0,6718
<i>Kink</i>	0,5644	1,0000	0,9809	0,3672	0,3326
<i>Curl</i>	0,6007	0,9809	1,0000	0,3550	0,3134
<i>Teor H. C.</i>	0,1686	0,3672	0,3550	1,0000	0,7437
<i>Teor G. C.</i>	0,6718	0,3326	0,3134	0,7437	1,0000

Pela análise da Tabela 18 verifica-se que, a porosidade e o volume específico estão positivamente relacionado com *coarseness*, *kink* e *curl* e teor em grupos carboxílicos. A molhabilidade e a afinidade da superfície para as moléculas de água são afetadas negativamente pelas mesmas propriedades. A correlação entre as propriedades de absorção dos *pads* e a morfologia das fibras das pastas estão de acordo com o esperado [21]. Altos *coarseness* em pastas de eucalipto estão associadas a pastas com fibras de parede espessa, com altos valores de fração parede, fibras rígidas e cilíndricas, com baixa capacidade de ligação entre si e baixa colapsibilidade. Os produtos produzidos a partir deste tipo de pasta têm uma rede mais solta, com menor entrelaçamento de fibras e contatos fibra a fibra e são, portanto, mais porosos, mais volumosos, mais absorventes e mais macios. A maciez do *bulk* está relacionada com a colapsibilidade, pois o colapso dos lúmens achata as fibras, tornando-as mais unidas, resultando num produto final mais denso e, conseqüentemente, menos macio [21]. As deformações, como *kink* e *curl*, ajudam a melhorar o volume específico, a porosidade e, conseqüentemente a absorção de água pelos *pads* [21]. Os grupos carboxílicos, presentes nas xilanas (hemicelulose mais abundante em madeira de eucalipto), são compostos hidrofílicos e, por isso, contribuem positivamente para as propriedades de absorção de água pelos *pad*, como se pode verificar pela análise das correlações apresentadas na Tabela 18. Apesar do teor em hemiceluloses estar diretamente relacionado com o teor em grupos carboxílicos (Tabela 18), a influência

das hemiceluloses é mais complexa uma vez que, quimicamente, favorece o fenómeno de absorção e, fisicamente contribui para a diminuição da porosidade e do volume específico, desfavorecendo a absorção de água [21]. Em pastas com o mesmo *coarseness*, o menor teor de hemiceluloses está associado a melhores propriedades de absorção, uma vez que, contribuiu para forças ligações entre as fibras mais fracas, e conseqüentemente para maior volume específico e maior porosidade [21]. Contudo, neste estudo, as pastas apresentam diferentes valores de *coarseness* e, portanto, não se pode concluir sobre a influência das hemiceluloses com tanta facilidade. Pela análise da Tabela 18, verifica-se que não existem correlações significativas entre as propriedades de absorção e o teor em hemiceluloses. Este resultado pode advir do facto de a presença de hemiceluloses na pasta ser, como mencionado, quimicamente favorável e fisicamente desfavorável para o fenómeno de absorção. Dado que estes compostos são hidrofílicos, esperava-se que a presença destes auxiliasse a capacidade em atrair moléculas de água no material absorvente. Por outro lado, as hemiceluloses estão fortemente ligadas às microfibrilas da celulose através de múltiplas ligações de hidrogénio e, devido à estrutura ramificada e elevada hidrofiliçidade funcionam como barreira física para manter as microfibrilas de celulose separadas, prevenindo a sua agregação [35]. Assim, o facto de não se obter uma correlação significativa pode advir de, por um lado, a presença de hemiceluloses pode não significar melhor afinidade para as moléculas de água, por estas estarem a fazer ligações de hidrogénio com as microfibrilas ao invés de fazer com as moléculas de água. E, por outro lado, o menor teor de hemiceluloses não favorece a retenção de moléculas de água, uma vez que, proporciona a agregação das microfibrilas de celulose, contribuindo para a diminuição da porosidade e do volume específico e, conseqüentemente, desfavorecendo a absorção de água.

Em relação às correlações obtidas entre a composição química e as propriedades de adsorção, verifica-se que, não existem correlações significativas com o teor de hemiceluloses e, que o teor em grupos carboxílicos não favorece o fenómeno de adsorção. Os resultados entre as propriedades de superfície e *coarseness*, *kink* e *curl* estão de acordo com o esperado, pois a maior irregularidade da superfície, consequência de maior *coarseness* e deformações *kink* e *curl*, contribuem para o aumento do volume específico, para a menor molhabilidade e pior afinidade da superfície para as moléculas de água.

Conclusões

Este estudo teve como primeiro objetivo determinar as propriedades de superfície e de absorção de seis pastas celulósicas de modo a determinar a correlação entre as duas propriedades. Como segundo objetivo, pretendia-se determinar a influência da composição química e da morfologia das pastas em estudo nestas propriedades. De modo a cumprir o segundo objetivo fez-se a análise multivariável entre as propriedades determinadas e a composição química e morfologia das fibras.

Dos resultados obtidos das propriedade da superfície conclui-se que, a afinidade da superfície do material absorvente é afetada negativamente pelo aumento da temperatura pois, deste aumento resulta o aumento do estado de excitação das moléculas de água, resultando no aumento da distância entre estas e as fibras da superfície e, conseqüentemente, na menor quantidade de moléculas de água adsorvidas na superfície (menor capacidade da monocamada). Deste estudo conclui-se que, as Pastas 3 e 6 são as que apresentam maior força de ligação entre as moléculas de água na monocamada e uma multicamada menos estruturada e que, as Pastas 1,4 e 5 são as que apresentam uma superfície mais molháveis (menores ângulos de contacto) e com maior afinidade para as moléculas de água. Os resultados obtidos pela absorção por capilaridade demonstraram que, a melhor afinidade e melhor molhabilidade não estão, necessariamente, relacionadas com a melhor absorção, uma vez que os melhores resultados de absorção, isto é, maior capacidade e velocidade de absorção, foram obtidos para as Pastas 2 e 6.

Pela análise multivariável verificou-se que, maior *coarseness* e maiores deformações da rede, como *curl*, *kink*, proporcional maior porosidade, maior volume específico e maiores ângulos de contacto. O aumento dos ângulos de contacto, traduz-se na diminuição da molhabilidade da folha obtida pela pasta. A maior porosidade e o maior volume específico do *pad* favorecem a absorção das pastas e o teor em grupos carboxílicos aumenta a capacidade de retenção de moléculas de água.

Para trabalho futuro, determinar mais pontos experimentais para uma gama mais alargada de propriedades químicas e mecânicas das pastas, de modo a encontrar correlações mais claras quanto à influência destas, quer nas propriedades de adsorção, quer nas propriedades de absorção. Além disso, sugere-se que sejam determinados as propriedades (superficiais e absorção) para pastas com mesmo *coarseness* e diferentes teores de hemiceluloses de modo a determinar a influência destas nas propriedades de absorção. Por fim, sendo estas pastas matéria prima de produtos absorventes de higiene, dever-se-á repetir todo o estudo para fluidos fisiológicos de modo a verificar se as correlações se mantêm.

Bibliografia

- [1] «Altri News», *Representar os valores e a importância da indústria papelreira nacional*, 2018. [Em linha]. Disponível em: <http://conteudos.xl.pt/altri-news/representar-os-valores-e-a-importancia-da-industria-papeleira-nacional/>.
- [2] R. C. Pettersen, «The Chemical Composition of Wood», em *The Chemistry of Solid Wood*, Madison: American Chemical Society, 1984, pp. 57–126.
- [3] D. Fengel e G. Wegner, «Chemical Composition and Analysis of Wood», em *Wood -chemistry,ultrastructure ,reactions*, Berlin/New York: Walter de Gruyter, 1989, pp. 26–27.
- [4] D. Fengel e G. Wegner, «Structure and Ultrastructure», em *Wood -chemistry,ultrastructure ,reactions*, Berlin/New York: Walter de Gruyter, 1989, pp. 5–25.
- [5] H. Karlsson, «4 Fibre structure», em *Fibre Guide - Fibre analysis and process applications in the pulp and paper industry. A handbook by Håkan Karlsson*, First edit., Kista (Sweden): Copyright © 2006 AB Lorentzen & Wettre, 2006, pp. 21–22.
- [6] E. Sjöström, «Wood Polysaccharides», em *Wood Chemistry: Fundamentals and Application*, United Kin., London: Academic Press, INC. (London) LTD., 1981, pp. 49–67.
- [7] M. Kontturi, E., Tammelin, T., Österberg, «Cellulose—model films and the fundamental approach.», *Chemical Society Reviews*, pp. 1287–1304, 2006.
- [8] D. Klemm, B. Phillipp, T. Heinze, U. Heinze, e W. Wagenknecht, «General Consideration on Structure and Reactivity of Cellulose», em *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1998, pp. 9–165.
- [9] D. Fengel e G. Wegner, «Polyoses (Hemicelluloses)», em *Wood -chemistry,ultrastructure ,reactions*, Walter de Gruyter, Ed. Berlin/New York, 1989, pp. 107–131.
- [10] M. Ek, G. Gellerstedt, e G. Henriksson, «Hemicelluloses and Pectins», *Pulp and paper chemistry and technology - Wood chemistry and wood biotechnology*, 2009. .
- [11] H. F. Mark, «Lignin», *Encyclopedia of polymer science and technology*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 100–124, 2005.
- [12] D. Fengel e G. Wegner, «Extractives», em *Wood -chemistry,ultrastructure ,reactions*, Berlin/New York: Walter de Gruyter, 1989, pp. 183–226.
- [13] O. Jokinen, J. Kettunen, J. Lepo, T. Niemi, e J. E. Laine, «Method of producing fluff

- pulp with improved defibration properties», 506809, 1991.
- [14] H. Sixta, A. Potthast, e A. W. Krottschek, «Chemical Pulping Processes», em *Handbook of Pulp*, H. Sixta, Ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, pp. 109–377.
- [15] M. S. Steltenkamp, «Kraft Pulping Process», 4,507,172, 1985.
- [16] H. Sixta, H.-U. Süss, A. Potthast, M. Schwanninger, e A. W. Krottschek, «Pulp Bleaching», em *Handbook of Pulp*, H. Sixta, Ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, pp. 609–932.
- [17] A. C. F. Vidal e A. C. F. Hora, «Celulose de fibra longa», *Pap. e Celul. - BNDES Setorial*, n. 39, pp. 281–342.
- [18] M. C. S. Jordão e J. M. Neves, «Avaliação de Pastas Lignocelulósicas para fins absorventes com ênfase em pasta fofa (fluff pulp)», *O Papel*, 1989.
- [19] A. for the N. F. Industry, «Airlaid Pulp Nonwoven Primer». 2003.
- [20] H. Karlsson, «9 Measurements of fibre properties», em *Fibre Guide - Fibre analysis and process applications in the pulp and paper industry. A handbook by Håkan Karlsson*, First edit., Kista (Sweden): Copyright © 2006 AB Lorentzen & Wettre, 2006, pp. 55–68.
- [21] C. Foelkel, «As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose kraft para a fabricação de papel», em *Eucalyptus Online Book & Newsletter*, Botnia, Ed. ABTCP (Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel), 2007.
- [22] P. k. Chatterjee e B. s. Gupta, «Porous structure and liquid flow models - MOISTURE SORPTION», em *Absorbent Technology.*, P. k. Chatterjee e B. s. Gupta, Eds. Amsterdam - Boston - London - New York - Oxford - Paris: Elsevier, 2002, pp. 2–6.
- [23] J. R. Gross, «The Evolution of Absorbent Materials», em *Polymer Science*, 1990, pp. 3–22.
- [24] I. Portugal, V. M. Dias, R. F. Duarte, e D. V. Evtuguin, «Hydration of Cellulose/Silica Hybrids Assessed by Sorption Isotherms», *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, n. 11, pp. 4047–4055, Mar. 2010.
- [25] Y. Liu, «Some consideration on the Langmuir isotherm equation», *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 274, n. 1–3, pp. 34–36, Fev. 2006.
- [26] R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, e N. E. Fard, «Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media», *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 32, n. 5, pp. 787–799, Mai. 2015.
- [27] E. J. Quirijns, A. J. van Boxtel, W. K. van Loon, e G. van Straten, «Sorption

- isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption», *J. Sci. Food Agric.*, vol. 85, n. 11, pp. 1805–1814, Ago. 2005.
- [28] J. C. Berg, «The role of surfactants - THE LINK BETWEEN INTERFACIAL PROPERTIES AND ABSORBENCY», em *Absorbent Technology.*, P. k. Chatterjee e B. s. Gupta, Eds. Amsterdam - Boston - London - New York - Oxford - Paris: Elsevier, 2002, pp. 171–186.
- [29] P. k. Chatterjee e B. s. Gupta, «Measurement techniques for absorbent materials and products - SURFACE ENERGETICS OF FIBERS», em *Absorbent Technology.*, Amsterdam - Boston - London - New York - Oxford - Paris, 2002, pp. 395–397.
- [30] S. M. Rebola, J. Ferreira², L. Margalho, S. Reis Jorge, e D. V. Evtuguin, «Potential of bleached eucalypt kraft pulp for new non-papermaking applications», *XXIV Tec. - Conferência Int. da Floresta, Pasta e Pap.*, 2018.
- [31] © SAS Institute Inc, «JMP 30-Day Trial Download», *JMP® Statistical Software - Free Trial Download*. [Em linha]. Disponível em: https://www.jmp.com/en_gb/offers/free-trial.html.
- [32] Scan-C 33:80, «Specific volume and absorption properties», *Scand. pulp, Pap. board*, 1980.
- [33] M. E. Parker, J. E. Bronlund, e A. J. Mawson, «Moisture sorption isotherms for paper and paperboard in food chain conditions», *Packag. Technol. Sci.*, vol. 19, n. 4, pp. 193–209, Jul. 2006.
- [34] K. Hongyu, V. L. Martins Sandanielo, e G. J. de Oliveira Junior, «Análise de Componentes Principais: resumo teórico, aplicação e interpretação», *E&S - Eng. Sci.*, vol. 1, n. 5, 2016.
- [35] S. Bouf, «6.5.3 Hemicellulose content», em *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites: Production, Properties and Applications*, 1st Editio., M. Jawaid, S. Bouf, e A. K. H.P.S., Eds. WP - Woodhead Publishing, 2017, pp. 147–148.

Anexo A – Dados Experimentais

1 – Isotérmicas de Sorção

Tabela A.1 – Resultados experimentais das isotérmicas de sorção da Pasta 1 sem *knots* a 25,30 e 35°C.

PASTA 1					
T = 25°C		T = 30°C		T = 35°C	
$X_{eq} (g_{H_2O}/g_{sol})$	$a_w (%)$	$X_{eq} (g_{H_2O}/g_{sol})$	$a_w (%)$	$X_{eq} (g_{H_2O}/g_{sol})$	$a_w (%)$
0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,0
0,0166	5,00	0,0149	5,00	0,0153	5,0
0,0249	10,00	0,0226	10,00	0,0230	10,0
0,0372	20,00	0,0351	20,00	0,0351	20,0
0,0478	30,00	0,0455	30,00	0,0455	30,0
0,0581	40,00	0,0561	40,00	0,0557	40,0
0,0806	60,00	0,0801	60,00	0,0793	60,0
0,1187	80,00	0,1163	80,00	0,1142	80,0
0,1977	95,00	0,1785	95,00	0,1739	95,0

Tabela A.2 - Resultados experimentais das isotérmicas de sorção da Pasta 2 sem *knots* a 25,30 e 35°C.

PASTA 2					
T = 25°C		T = 30°C		T = 35°C	
$X_{eq} (g_{H_2O}/g_{sol})$	$a_w (%)$	$X_{eq} (g_{H_2O}/g_{sol})$	$a_w (%)$	$X_{eq} (g_{H_2O}/g_{sol})$	$a_w (%)$
0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,0
0,0155	5,00	0,0143	5,00	0,0147	5,0
0,0237	10,00	0,0220	10,00	0,0224	10,0
0,0359	20,00	0,0341	20,00	0,0343	20,0
0,0463	30,00	0,0445	30,00	0,0446	30,0
0,0566	40,00	0,0548	40,00	0,0545	40,0
0,0789	60,00	0,0780	60,00	0,0771	60,0
0,1130	80,00	0,1116	80,00	0,1097	80,0
0,1837	95,00	0,1663	95,00	0,1598	95,0

Tabela A.3 - Resultados experimentais das isotérmicas de sorção da Pasta 3 sem *knots* para 25,30 e 35°C.

PASTA 3					
T = 25°C		T = 30°C		T = 35°C	
$X_{eq} (g_{H_2O}/g_{sol})$	$a_w (%)$	$X_{eq} (g_{H_2O}/g_{sol})$	$a_w (%)$	$X_{eq} (g_{H_2O}/g_{sol})$	$a_w (%)$
0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,0
0,0166	5,00	0,0149	5,00	0,0152	5,0
0,0249	10,00	0,0227	10,00	0,0230	10,0
0,0373	20,00	0,0351	20,00	0,0353	20,0
0,0480	30,00	0,0458	30,00	0,0459	30,0
0,0585	40,00	0,0564	40,00	0,0563	40,0
0,0816	60,00	0,0805	60,00	0,0802	60,0
0,1180	80,00	0,1167	80,00	0,1164	80,0
0,1968	95,00	0,1791	95,00	0,1776	95,0

Tabela A.4 - Resultados experimentais das isotérmicas de sorção da Pasta 4 sem *knots* para 25,30 e 35°C.

PASTA 4					
T = 25°C		T = 30°C		T = 35°C	
$X_{eq} (g_{H_2O}/g_{sol})$	$a_w (%)$	$X_{eq} (g_{H_2O}/g_{sol})$	$a_w (%)$	$X_{eq} (g_{H_2O}/g_{sol})$	$a_w (%)$
0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,0
0,0162	5,00	0,0147	5,00	0,0149	5,0
0,0245	10,00	0,0226	10,00	0,0227	10,0
0,0368	20,00	0,0349	20,00	0,0348	20,0
0,0474	30,00	0,0455	30,00	0,0453	30,0
0,0580	40,00	0,0562	40,00	0,0556	40,0
0,0816	60,00	0,0800	60,00	0,0789	60,0
0,1151	80,00	0,1151	80,00	0,1132	80,0
0,1912	95,00	0,1736	95,00	0,1689	95,0

Tabela A.5 - Resultados experimentais das isotérmicas de sorção da Pasta 5 sem *knots* a 25,30 e 35°C.

PASTA 5					
T = 25°C		T = 30°C		T = 35°C	
$X_{eq} (g_{H_2O}/g_{sol})$	$a_w (%)$	$X_{eq} (g_{H_2O}/g_{sol})$	$a_w (%)$	$X_{eq} (g_{H_2O}/g_{sol})$	$a_w (%)$
0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,0
0,0157	5,00	0,0141	5,00	0,0145	5,0
0,0239	10,00	0,0218	10,00	0,0222	10,0
0,0361	20,00	0,0339	20,00	0,0340	20,0
0,0466	30,00	0,0443	30,00	0,0443	30,0
0,0570	40,00	0,0547	40,00	0,0543	40,0
0,0797	60,00	0,0778	60,00	0,0768	60,0
0,1123	80,00	0,1112	80,00	0,1094	80,0
0,1824	95,00	0,1657	95,00	0,1597	95,0

Tabela A.6 - Resultados experimentais das isotérmicas de sorção da Pasta 6 sem *knots* para 25,30 e 35°C.

PASTA 6					
T = 25°C		T = 30°C		T = 35°C	
$X_{eq} (g_{H_2O}/g_{sol})$	$a_w (%)$	$X_{eq} (g_{H_2O}/g_{sol})$	$a_w (%)$	$X_{eq} (g_{H_2O}/g_{sol})$	$a_w (%)$
0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,0
0,0156	5,00	0,0140	5,00	0,0143	5,0
0,0238	10,00	0,0216	10,00	0,0218	10,0
0,0359	20,00	0,0335	20,00	0,0335	20,0
0,0460	30,00	0,0439	30,00	0,0436	30,0
0,0557	40,00	0,0538	40,00	0,0533	40,0
0,0773	60,00	0,0763	60,00	0,0752	60,0
0,1090	80,00	0,1084	80,00	0,1063	80,0
0,1734	95,00	0,1586	95,00	0,1531	95,0

Tabela A.7 - Resultados experimentais das isotérmicas de sorção da Pasta 2 com *knots* a 25,30 e 35°C.

PASTA 2					
T = 25°C		T = 30°C		T = 35°C	
X_{eq} (g _{H₂O} /g _{sol})	a_w (%)	X_{eq} (g _{H₂O} /g _{sol})	a_w (%)	X_{eq} (g _{H₂O} /g _{sol})	a_w (%)
0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,0
0,0157	5,00	0,0143	5,00	0,0147	5,0
0,0240	10,00	0,0222	10,00	0,0225	10,0
0,0362	20,00	0,0344	20,00	0,0344	20,0
0,0466	30,00	0,0448	30,00	0,0446	30,0
0,0567	40,00	0,0552	40,00	0,0548	40,0
0,0792	60,00	0,0788	60,00	0,0780	60,0
0,1174	80,00	0,1136	80,00	0,1126	80,0
0,1837	95,00	0,1715	95,00	0,1651	95,0

2 – Ângulos de Contacto com água

Tabela A.8 - Ângulos de Contacto determinados nas folhas obtidas a partir das seis pastas celulósicas.

Pasta 1	Pasta 2	Pasta 3	Pasta 4	Pasta 5	Pasta 6
14,16698933	26,91069603	28,44570923	22,31917191	23,3688755	28,70654106
16,77804756	25,29972649	27,39974022	22,53734589	29,27612495	25,56052113
15,79535675	27,17197037	22,71296883	25,71435356	27,51875114	25,33454323
16,7177124	23,53675652	23,58240700	22,10883904	26,78905869	28,63410282
21,68574142	24,2324276	24,09828377	---	23,11038208	28,70654106
18,65337372	25,32614708	24,97450066	---	22,41419792	---
18,33383751	25,96115303	---	---	---	---
14,87772179	22,72410774	---	---	---	---

3 – Volume específico e propriedades de absorção

Tabela A.9 – Resultados da determinação experimental do volume específico e das propriedades de absorção das seis pastas com *Knots*.

PASTA	$h_1(cm)$	$h_2(cm)$	$m_i(g)$	$m_f(cm)$	$t(s)$
1	4,5	2,1	3,0000	37,0682	3,10
	4,9	2,0	3,0000	35,894	1,90
2	5,4	2,4	3,0000	39,0795	1,70
	6,1	2,6	3,0000	40,0823	1,80
3	6,4	2,5	3,0000	34,2215	1,70
	5,9	2,8	3,0000	36,8070	1,90
4	5,4	2,0	3,0000	34,7440	2,40
	5,8	2,6	3,0000	35,5143	3,04
5	5,7	2,7	3,0000	37,7135	1,66
	5,4	2,4	3,0000	36,7000	1,69
6	6	2,6	3,0000	39,3210	1,59
	5,8	2,4	3,0000	37,1141	1,41

Tabela A.10 - Resultados da determinação experimental do volume específico e das propriedades de absorção das seis pastas sem *Knots*.

PASTA	$h_1(cm)$	$h_2(cm)$	$m_i(g)$	$m_f(cm)$	$t(s)$
1	5,9	2,4	2,7880	33,5153	3,36
	5,5	2,9	3,0000	36,1682	2,10
	5,5	2,9	3,0000	36,1682	1,50
2	4,9	1,9	2,0010	24,6936	1,15
	5,3	3,3	3,0000	35,5541	1,10
	6,1	3,3	3,000	35,5541	1,20
3	4,6	2,0	2,0020	25,6280	1,60
	5,7	3,2	3,0000	35,3324	1,20
	5,7	3,2	3,0000	35,3324	1,80
4	4,0	1,8	2,0000	25,5400	2,00
	5,9	3,2	3,0000	33,2933	
5	3,4	1,8	2,0000	23,7911	1,57
	6,3	3,3	3,0000	36,7056	1,60
	6,3	3,3	3,0000	36,7056	1,50
6	4,5	2,1	2,000	25,1131	1,45
	6,0	3,2	3,0000	33,7132	1,55
	5,9	3,2	3,0000	33,7132	1,22

Anexo B – Tratamento dos dados experimentais (Isotérmicas de Sorção)

1 – Ajuste do modelo GAB aos dados experimentais

O modelo GAB foi ajustado aos pontos experimentais (X_{eq} e a_w), apresentados nas Tabelas A.1-A.7, pela regressão não linear descrita pela equação 15. Os coeficientes dessa regressão (a_1, a_2 e a_3), os respectivos erros padrão (da_1, da_2 e da_3) e o coeficiente de determinação (r^2) estão apresentados nas Tabelas B.1, B.2 e B.3, respectivamente.

Tabela B.1 – Parâmetros da regressão não linear do modelo GAB (25°C).

Pasta		a_1	da_1	a_2	da_2	a_3	da_3	r^2
<i>Unidades</i>		g_{sol}/g_{H_2O}		g_{sol}/g_{H_2O}		g_{sol}/g_{H_2O}		--
1	<i>Sem Knots</i>	-14,5	0,5	16,9	0,5	2,51	0,09	0,9986
2		-14,8	0,9	17,5	0,8	2,5	0,1	0,9959
3		-14,9	0,9	17,4	0,7	2,3	0,1	0,9961
4		-14	1	17,1	0,9	2,4	0,2	0,9936
5		-14	1	17,2	0,9	2,5	0,1	0,9948
6		-14,6	0,8	17,7	0,7	2,5	0,1	0,9969
2	<i>Com Knots</i>	-14,8	0,4	17,1	0,4	2,64	0,07	0,9990

Tabela B.2 - Parâmetros da regressão não linear do modelo GAB (30°C).

Pasta		a_1	da_1	a_2	da_2	a_3	da_3	r^2
<i>Unidades</i>		g_{sol}/g_{H_2O}		g_{sol}/g_{H_2O}		g_{sol}/g_{H_2O}		--
1	<i>Sem Knots</i>	-15	1	17,3	0,9	2,7	0,2	0,9927
2		-15	1	17,3	0,9	2,9	0,2	0,9932
3		-15	1	17,1	0,9	2,7	0,2	0,9933
4		-15	1	17,0	0,9	2,8	0,2	0,9930
5		-15	1	17,1	0,9	2,9	0,2	0,9931
6		-15	1	17,3	0,9	2,9	0,2	0,9935
2	<i>Com Knots</i>	-15	1	17,2	0,9	2,8	0,1	0,9938

Tabela B.3 - Parâmetros da regressão não linear do modelo GAB (35°C).

Pasta		a_1	da_1	a_2	da_2	a_3	da_3	r^2
<i>Unidades</i>		g_{sol}/g_{H_2O}		g_{sol}/g_{H_2O}		g_{sol}/g_{H_2O}		--
1	<i>Sem Knots</i>	-16	1	17,4	0,7	2,8	0,1	0,9989
2		-15	1	17,3	0,7	2,9	0,1	0,9989
3		-15,3	0,9	16,9	0,7	2,8	0,1	0,9989
4		-15	1	17,0	0,8	2,9	0,1	0,9987
5		-15	1	17,2	0,8	3,0	0,1	0,9988
6		-15,4	0,9	17,4	0,7	3,0	0,1	0,9991
2	<i>Com Knots</i>	-16	1	17,4	0,7	2,9	0,1	0,9989

A partir dos valores destes polinómios determinaram-se as constantes do modelo GAB (K, C) e a capacidade da monocamada, a partir das equações 19, 20 e 21, como já mencionado. Os erros padrão destas constantes (dK, dC e dX_m) foram determinadas pelo método das derivadas parciais, obtendo equações 35, 36 e 37.

$$dK = \left| \frac{-da_2 + a_3(2a_2 - 4(da_3a_1 + da_1a_3))(a_2^2 - 4a_3a_2)^{-0,5} - 2da_3(-a_2 + (a_2^2 - 4a_3a_1)^{0,5})}{(2a_3)^2} \right| \quad (35)$$

$$dC = \left| \frac{da_2 a_3 K - a_2 (da_3 K + dK a_3)}{(a_3 K)^2} \right| \quad (36)$$

$$dX_m = \left| \frac{-da_2 + 2(dK a_3 + K da_3)}{(a_2 + 2K a_3)^2} \right| \quad (37)$$

1.2 – Fração de locais ocupados em função da atividade da água

A fração de locais ocupadas para os diferentes valores de atividade de água das pastas estudadas a 25, 30 e 35°C está apresentada na Tabela B.4.

Tabela B.4 – Fração de locais ocupadas vs atividade da água a 25, 30 e 35°C.

$T(^{\circ}C) =$	Pasta 1 (sem knots)			Pasta 2 (sem knots)			Pasta 2 (com knots)			Pasta 3 (sem knots)		
	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C
a_w (%)	ξ^{I1} (%)			ξ^{I1} (%)			ξ^{I1} (%)			ξ^{I1} (%)		
5,0	32,9	29,5	30,6	30,4	28,3	29,4	29,5	28,3	28,3	32,0	29,0	29,8
10,0	50,5	46,6	48,0	47,7	45,1	46,5	46,5	45,2	45,2	49,5	45,9	47,0
20,0	69,1	65,6	66,8	66,5	64,2	65,4	65,5	64,3	64,3	68,1	65,0	65,9
30,0	78,7	75,9	76,9	76,6	74,7	75,7	75,8	74,8	74,9	77,9	75,4	76,2
40,0	84,6	82,4	83,2	82,9	81,4	82,2	82,3	81,5	81,7	84,0	82,0	82,6
60,0	91,4	90,1	90,6	90,3	89,4	89,9	90,0	89,5	89,7	91,0	89,9	90,2
80,0	95,3	94,6	94,8	94,5	94,0	94,3	94,4	94,1	94,4	95,0	94,4	94,6
95,0	97,2	96,8	96,9	96,7	96,4	96,5	96,7	96,5	96,7	97,0	96,7	96,8
$T(^{\circ}C) =$	Pasta 4 (sem knots)			Pasta 5 (sem knots)			Pasta 6 (sem knots)					
	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C			
a_w (%)	ξ^{I1} (%)			ξ^{I1} (%)			ξ^{I1} (%)					
5,0	30,8	28,5	29,4	30,2	27,7	29,0	30,8	27,9	27,5			
10,0	48,1	45,4	46,5	47,3	44,4	46,0	48,1	44,6	44,2			
20,0	66,9	64,5	65,5	66,2	63,5	65,0	66,9	63,7	63,4			
30,0	76,9	75,0	75,8	76,3	74,2	75,4	76,9	74,3	74,1			
40,0	83,1	81,6	82,3	82,6	81,0	81,9	83,1	81,0	80,9			
60,0	90,5	89,6	90,0	90,1	89,1	89,7	90,3	89,1	89,1			
80,0	94,6	94,2	94,4	94,4	93,8	94,2	94,5	93,8	93,9			
95,0	96,7	96,5	96,6	96,5	96,2	96,5	96,6	96,2	96,4			

2 – Regressão linear da equação de Arrhenius para descrever a influencia da temperatura sobre as constantes C e K do modelo GAB.

As constantes C_0 , ΔH_C , e K , ΔH_K foram obtidas por regressão linear de $\ln C$ vs $\frac{1}{T}$. O declive (m), a ordenada na origem (b), os respetivos erros padrão (dm e db) e o coeficiente de determinação (r^2) da retas descritas pelas equações 25 e 26 encontram-se apresentados nas Tabelas B.5 e B.6.

Tabela B.5 – Parâmetros da regressão linear da equação de Arrhenius para descrever a influência da temperatura sobre a constante C do modelo GAB.

Pasta		m	dm	b	db	r^2
<i>Unidades</i>		K		adm		--
1	<i>Sem Knots</i>	9×10^2	1×10^2	-0,6	0,4	0,9845
2		$1,4 \times 10^3$	4×10^2	-2	1	0,9230
3		$2,0 \times 10^3$	5×10^2	-4	2	0,9444
4		$1,6 \times 10^3$	4×10^2	-3	1	0,9341
5		$1,5 \times 10^3$	6×10^2	-3	2	0,8743
6		$1,9 \times 10^3$	6×10^2	-4	2	0,8941
2	<i>Com Knots</i>	8×10^2	1×10^2	-0,4	0,4	0,9739

Tabela B.6 - Parâmetros da regressão linear da equação de Arrhenius para descrever a influencia da temperatura sobre a constante K do modelo GAB.

Pasta		m	dm	b	db	r^2
<i>Unidades</i>		K		adm		--
1	<i>Sem Knots</i>	$-4,0 \times 10^2$	2×10	1,07	0,08	0,9965
2		$-2,5 \times 10^2$	7×10	0,6	0,2	0,9320
3		$-2,9 \times 10^2$	8×10	0,7	0,3	0,9310
4		$-3,7 \times 10^2$	5×10	1,0	0,2	0,9836
5		$-3,3 \times 10^2$	3×10	0,81	0,09	0,9934
6		$-3,5 \times 10^2$	5×10	0,9	0,2	0,9783
2	<i>Com Knots</i>	-3×10^2	2×10^2	0,6	0,5	0,7304

A partir destes valores, utilizando o método dos quadrados mínimos, determinou-se C_0 e ΔH_C pelas equações 38 e 39 e, aplicando o método das derivadas parciais, determinaram-se os respetivos erros padrão (dC_0 e $d\Delta H_C$) através das equações 40 e 41. Analogamente determinou-se dK e $d\Delta H_K$.

$$C_0 = \exp b \quad (38)$$

$$\Delta H_c = m R \quad (39)$$

$$dC_0 = |db \exp b| \quad (40)$$

$$d\Delta H_c = |dm R| \quad (41)$$

3 – Calor isostérico de adsorção

O calor isostérico de adsorção para valor fixo de teor de humidade em equilíbrio foi determinado pela linearização da equação 17. Os valores de a_w a 25, 30 e 35 °C, determinados pela equação 18, estão apresentadas nas Tabelas B.7-B.13.

Tabela B. 7 – Valores de teor de humidade, respetivos valores de atividade de água e 25, 30 e 35°C e de calor isostérico da Pasta 1.

$X_{eq} [g_{H_2O}/g_{sol}]$	$a_w(25^\circ C)$	$a_w(25^\circ C)$	$a_w(25^\circ C)$	$Q_{st}^{net} \pm dQ_{st}^{net} (kJ/mol)$
0,01000	3,01	3,27	3,36	8 ± 2
0,01563	5,25	5,72	5,88	9 ± 3
0,02350	9,30	10,15	10,42	9 ± 3
0,04000	22,16	23,97	24,38	7 ± 3
0,05000	32,23	34,32	34,62	5 ± 2
0,06000	42,36	44,39	44,45	4 ± 2
0,08000	59,39	60,84	60,38	1 ± 2
0,08500	62,86	64,15	63,58	1 ± 1
0,09976	71,54	72,39	71,53	1e-6 ± 1

Tabela B. 8 – Valores de teor de humidade, respetivos valores de atividade de água e 25, 30 e 35°C e de calor isostérico da Pasta 2.

$X_{eq} [g_{H_2O}/g_{sol}]$	$a_w(25^\circ C)$	$a_w(25^\circ C)$	$a_w(25^\circ C)$	$Q_{st}^{net} \pm dQ_{st}^{net} (kJ/mol)$
0,01000	3,05	3,43	3,51	11 ± 4
0,01487	5,01	5,61	5,75	11 ± 4
0,02272	9,08	10,09	10,33	10 ± 4
0,03478	18,12	19,75	20,09	8 ± 3
0,04514	28,44	30,29	30,57	6 ± 2
0,05533	39,33	41,06	41,15	3 ± 2
0,07797	59,88	60,98	60,55	1 ± 1
0,08000	61,38	62,43	61,96	1 ± 1
0,09464	70,76	71,49	70,75	1e-5 ± 1

Tabela B. 9 – Valores de teor de humidade, respetivos valores de atividade de água e 25, 30 e 35°C e de calor isostérico da Pasta 3.

$X_{eq} [g_{H_2O}/g_{sol}]$	$a_w(25^\circ C)$	$a_w(25^\circ C)$	$a_w(25^\circ C)$	$Q_{st}^{net} \pm dQ_{st}^{net} (kJ/mol)$
0,01000	2,81	3,27	3,39	14 ± 5
0,01553	4,89	5,67	5,86	14 ± 5
0,02356	8,86	10,16	10,46	13 ± 5
0,04000	21,62	23,79	24,10	8 ± 4
0,05000	31,88	34,05	34,13	5 ± 3
0,06000	42,21	44,08	43,85	3 ± 2
0,08000	59,41	60,57	59,77	0,5 ± 1
0,08500	62,88	63,89	62,98	0,1 ± 1
0,08733	64,40	65,35	64,39	1e-5 ± 1

Tabela B. 10 – Valores de teor de humidade, respetivos valores de atividade de água e 25, 30 e 35°C e de calor isostérico da Pasta 4.

$X_{eq} [g_{H_2O}/g_{sol}]$	$a_w(25^\circ C)$	$a_w(25^\circ C)$	$a_w(25^\circ C)$	$Q_{st}^{net} \pm dQ_{st}^{net} (kJ/mol)$
0,01000	2,92	3,32	3,46	13 ± 4
0,01530	4,97	5,63	5,87	13 ± 4
0,02327	8,96	10,08	10,48	12 ± 3
0,04000	22,00	23,95	24,60	9 ± 2
0,05000	32,25	34,24	34,79	6 ± 2
0,06000	42,61	44,33	44,61	4 ± 1
0,08000	59,98	60,96	60,62	1 ± 1
0,08500	63,51	64,32	63,84	0,4 ± 1
0,09125	67,51	68,14	67,50	1e-5 ± 1

Tabela B. 11 – Valores de teor de humidade, respetivos valores de atividade de água e 25, 30 e 35°C e de calor isostérico da Pasta 5.

$X_{eq} [g_{H_2O}/g_{sol}]$	$a_w(25^\circ C)$	$a_w(25^\circ C)$	$a_w(25^\circ C)$	$Q_{st}^{net} \pm dQ_{st}^{net} (kJ/mol)$
0,01000	3,03	3,50	3,58	13 ± 5
0,01478	4,93	5,68	5,81	13 ± 5
0,02263	8,92	10,20	10,43	12 ± 5
0,04000	22,74	25,08	25,47	9 ± 4
0,05000	33,20	35,62	35,92	6 ± 3
0,06000	43,69	45,83	45,93	4 ± 2
0,08000	61,18	62,52	62,17	1 ± 1
0,08500	64,72	65,89	65,43	1 ± 1
0,09970	73,53	74,25	73,53	1e-4 ± 1

Tabela B. 12 – Valores de teor de humidade, respetivos valores de atividade de água e 25, 30 e 35°C e de calor isostérico da Pasta 6.

$X_{eq} [g_{H_2O}/g_{sol}]$	$a_w(25^\circ C)$	$a_w(25^\circ C)$	$a_w(25^\circ C)$	$Q_{st}^{net} \pm dQ_{st}^{net} (kJ/mol)$
0,01000	3,02	3,53	3,64	14 ± 5
0,01462	4,86	5,65	5,84	14 ± 5
0,02240	8,84	10,18	10,51	13 ± 5
0,03432	17,79	19,88	20,42	11 ± 4
0,04450	28,10	30,40	30,95	7 ± 3
0,05428	38,91	40,95	41,32	5 ± 2
0,07628	59,86	60,94	60,69	1 ± 1
0,08500	66,28	67,04	66,57	$0,4 \pm 1$
0,09042	69,80	70,39	69,80	$1e-5 \pm 1$

Tabela B. 13 – Valores de teor de humidade, respetivos valores de atividade de água e 25, 30 e 35°C e de calor isostérico da Pasta 2 com *knots*.

$X_{eq} [g_{H_2O}/g_{sol}]$	$a_w(25^\circ C)$	$a_w(25^\circ C)$	$a_w(25^\circ C)$	$Q_{st}^{net} \pm dQ_{st}^{net} (kJ/mol)$
0,01000	3,17	3,41	3,49	8 ± 2
0,01492	5,20	5,60	5,75	8 ± 2
0,02287	9,41	10,12	10,38	8 ± 2
0,03500	18,55	19,78	20,22	7 ± 2
0,04535	28,67	30,20	30,65	5 ± 2
0,05560	39,28	40,88	41,13	4 ± 1
0,07866	59,44	60,83	60,35	1 ± 1
0,08000	60,40	61,77	61,26	1 ± 1
0,10406	74,35	75,46	74,34	$1e-7 \pm 1$