



Joana Cavaleiro Salgado

# ANÁLISE DE MATERIAIS LENHINOCELULÓSICOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA DE FASE INVERSA

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Fevereiro de 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Joana Cavaleiro Salgado

# ANÁLISE DE MATERIAIS LENHINOCELULÓSICOS POR CROMATOGRÁFIA GASOSA DE FASE INVERSA

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química  
da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

**Supervisor:**

Doutor José Gamelas

Coimbra  
2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



## **Agradecimentos**

A realização deste trabalho não seria possível sem a enorme dedicação, colaboração e conselhos do orientador deste mesmo projecto, Doutor José Gamelas, a quem deixo aqui a minha eterna gratidão.

Gostaria também de agradecer a convivência, as recomendações e a força que as minhas companheiras de laboratório me transmitiram nesta etapa – Inês Nogueira e Engenheira Ana Filipa.

Como não podia deixar de ser, igualmente agradeço a amizade, a ternura, o companheirismo e todos os maus e bons momentos em que sempre estive comigo ao longo da minha academia, Cláudia Esteves. Deixo da mesma forma aqui o meu reconhecimento aos amigos que retive e levo deste percurso na Universidade, que igualmente contribuíram para o meu crescimento e me ajudaram a alcançar os meus objectivos.

Às minhas amigas que me acompanharam desde cedo, Cíntia Galas e Ana Luísa Marques, que suportaram os meus piores momentos e me ajudaram em tudo o que necessitei, também revelo aqui o meu agradecimento.

Ao Marco Xavier, que sempre se demonstrou disponível para me fazer crescer científica e pessoalmente, pelas suas trocas de impressões sábias ao longo destes meus anos na Faculdade, inclusive ideias e comentários para este mesmo trabalho, agradeço imenso a sua paciência e esforço para comigo.

Finalmente, congratulo e deixo aqui o meu infinito agradecimento à minha família, pais, irmã e restantes membros por todo o apoio incondicional prestado nesta fase importante do meu percurso académico, pela compreensão e carinho prestado, não só nesta etapa, como em toda a minha vida.

O meu muito obrigada do fundo do coração e a vocês dedico este trabalho, especialmente ao novo membro da família que brevemente vai nascer – a minha sobrinha, Beatriz.



## Resumo

O presente trabalho teve como objectivo a caracterização da superfície de materiais lenhinocelulósicos, nomeadamente pastas celulósicas de eucalipto e de *Sugar Maple*, através da técnica cromatográfica gasosa de fase inversa (IGC). Esta última é bastante utilizável para a determinação de parâmetros de superfície de diversos materiais, incluindo materiais cuja superfície não seja homogénea. A partir dos resultados desta técnica é possível prever a compatibilidade com um outro tipo de material, ou seja, na produção de compósitos, conhecendo, à partida, as propriedades dos materiais em estudo pela análise IGC.

A metodologia IGC consiste em simplesmente fazer passar gases (fase móvel) com propriedades previamente conhecidas através de uma coluna que contém a amostra (fase estacionária) a analisar. Consoante a natureza dos gases injectados, apolares ou polares, é possível determinarem-se a componente dispersiva da energia de superfície da fase estacionária, isto é, devido a forças de London simplesmente, e parâmetros ácido-base.

As amostras a caracterizar neste trabalho foram pastas *kraft* com índices *kappa* de aproximadamente 25 e 35, provenientes de madeira de eucalipto e *Sugar Maple*. Pretendeu-se avaliar a influência do processo de extracção prévia com água quente nas propriedades de superfície das amostras. Assim sendo, estudaram-se pastas obtidas com e sem extracção (controlo).

Relativamente à componente dispersiva da energia de superfície, os valores desta para todas as pastas celulósicas não se mostraram muito variáveis, independentemente do índice *kappa* em questão. A componente dispersiva da energia livre de superfície das pastas *Sugar Maple* rondou a gama dos 34-37 mJ/m<sup>2</sup>, enquanto que para o eucalipto se encontraram valores na gama dos 34-36 mJ/m<sup>2</sup>. Houve uma tendência para o aumento deste parâmetro com a extracção, o que pode ser resultado da diminuição da quantidade de lenhina/extractáveis à superfície das pastas extraídas relativamente às de controlo.

Pela análise IGC também se verificou que o carácter de todas as pastas é anfotérico, ou seja, tanto há sítios activos para formar ligações ácidas como básicas, visto que os trabalhos de adesão se demonstraram mais elevados para a prova acetona. No entanto, a sua superfície pode caracterizar-se como ácida de Lewis, na medida em que os trabalhos de adesão se apresentaram mais elevados para a prova básica tetrahydrofurano do que para a ácida triclorometano, para todas as pastas. Ou seja, a superfície das pastas celulósicas possui predominantemente capacidade para aceitar electrões dum outro tipo de material básico, formando assim ligações ácido-base. Os trabalhos de adesão com as provas polares apresentaram uma tendência geral de aumento ligeiro para as pastas extraídas. A excepção foram as pastas de eucalipto de *kappa* 25 (extraída *versus* controlo), em conformidade com o observado para os valores da componente dispersiva da energia de superfície.



## Abstract

The purpose of this work was the surface characterization of lignocelulosic materials, namely eucalypt cellulosic pulps and Sugar Maple cellulosic pulps by inverse gas chromatography (IGC). This technique is very useful to evaluate several surface characteristics of different kind of materials, including materials with a non-homogeneous surface. With the results of this technique, it is possible to predict the compatibility with other type of material for the composites production.

The IGC methodology consists in the injection of gases (mobile phase) with properties previously known through a column containing the sample (stationary phase) which will be analyzed. Depending on the nature of the injected gases, non-polar or polar, it's possible to determine the dispersive component of the surface energy of the stationary phase, due to the London forces, and the acid-base parameters, respectively.

The samples characterized in this work were eucalypt and sugar maple kraft pulps with a kappa number of approximately 25 and 35. The main objective was to evaluate the influence of a previous hot water extraction process on the samples' surface properties. Therefore, pulps produced with and without extraction (control) were studied.

The values of the dispersive component of the surface energy ( $\gamma_s^d$ ) for cellulosic pulps did not vary too much, independently of the kappa number. The  $\gamma_s^d$  values obtained for the Sugar Maple pulps were within the range of 34-37 mJ/m<sup>2</sup>, while for eucalypt pulps were around 34-36 mJ/m<sup>2</sup>. This parameter generally increased with the extraction, which could be the result of the lignin/extractives decrease at the surface of extracted pulps in comparison to the control pulps.

By the IGC analysis it was confirmed that all pulps have an amphoteric character that is there are both active sites to form acidic and basic links, because the values of the work of adhesion were higher for the acetone probe. However, their surface is characterized as Lewis acid rather than basic, since the work of adhesion with basic probe, tetrahydrofuran, were higher than those with acid probe, trichloromethane, for all pulps. The works of adhesion with polar probes presented a general increasing trend for the extracted pulps. The exception were the eucalypt pulps of kappa 25 (extracted versus control), in conformity with the values of the dispersive component of the surface energy.





## **Nomenclatura e unidades**

$A$  – Área superficial do adsorbato [ $m^2$ ]

AB – Ácido-base

$a$  - Área superficial molecular das espécies adsorvidas (das provas) [ $m^2$ ]

$a_{CH_2}$  - Área adsorvida de um grupo  $CH_2$  [ $m^2$ ]

AN- Número aceitador de electrões de *Gutmann*

Acet - Acetona

$AN^*$  - Novo número aceitador de electrões

$c$  - Concentração da prova na fase gasosa [ $g/mL$ ]

$C_6, C_7, C_8, C_9$  e  $C_{10}$  – Hexano, heptano, octano, nonano, decano

DN - Número dador de electrões de *Gutmann*

DCM - Diclorometano

ETA - Acetato de etilo

$Et_3PO$  – Óxido de trietilfosfina

FID – Detector de ionização de chama (*Flame Ionization Detector*)

$F$  – Caudal do gás de arraste [ $mL/min$ ]

GC – Cromatografia Gasosa (*Gas Chromatography*)

$\Delta G_a$  - Energia livre de adsorção [ $kJ/mol$ ]

$\Delta G_{CH_2}^d$  – Energia livre de adsorção de um grupo metileno [ $kJ/mol$ ]

$\Delta G_a^{AB}$  - Contribuição para a energia livre de adsorção das interacções ácido-base de Lewis [ $kJ/mol$ ]

$\Delta G_a^d$  – Contribuição para a energia livre de adsorção por parte da componente dispersiva [ $kJ/mol$ ]

$\Delta H_a^{AB}$  - Entalpia de adsorção por parte das interacções ácido-base

IGC – Cromatografia Gasosa de Fase Inversa (*Inverse Gas Chromatography*)

I - Parâmetro de interacção específico

IK – Índice *kappa*

$J$  – Termo correctivo de *James-Martin* da compressibilidade

$k_a$  – Coeficiente de partição para a absorção

$k_s$  - Coeficiente de partição para a adsorção

$K$  – Constante

$K_a$  – Constante de acidez

$K_b$  - Constante de basicidade

$m$  – Massa amostra empacotada [g]

$N_A$  - Número de Avogadro

$P_i$  e  $P_0$  - Pressões de entrada e saída, respectivamente, do gás de arraste [bar].

$p$  – Pressão parcial da prova [bar]

$P_s$  - Pressão do gás referência [bar]

$R$  – Constante dos gases perfeitos [ $8.314 \frac{J}{mol K}$ ]

$\Delta S_a^{AB}$  – Entropia de adsorção por parte das interacções ácido-base [J/K]

$SbCl_5$  – Pentacloroeto de antimónio

SM – *Sugar Maple*

$t_r$  – Tempo de retenção da prova [min]

$t_0$  – Tempo retenção do metano, gás de referência [min]

$T$  – Temperatura [K]

TCM - Triclorometano

THF - Tetrahydrofurano

$V_n$  – Volume de retenção líquido [mL]

$V_g$  – Volume de retenção normalizado

$V$  – Volume do gás prova [mL]

$V_{n,ref}$  - Volume de retenção obtido a partir da linha de referência dos  $n$ -alcanos [mL]

$W_a$  – Trabalho/energia de adesão [ $mJ/m^2$ ]

$W^d$  – Trabalho de adesão por parte da componente dispersiva [ $mJ/m^2$ ]

$W^{AB}$  – Trabalho de adesão por parte da componente ácido-base [ $mJ/m^2$ ]

XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy* (espectroscopia fotoelectrónica de raios-X)

$\Gamma$  - Concentração em excesso da prova à superfície [g/mL]

$\pi$  - Pressão da prova sobre a superfície [bar]

$\gamma$  – Tensão superficial [ $mJ/m^2$  ]

$\gamma^d$  – Componente dispersiva [ $mJ/m^2$  ]

$\gamma^p$  – Componente polar [ $mJ/m^2$  ]

$\gamma_s^d$  - Componente dispersiva da energia de superfície do sólido [ $mJ/m^2$  ]

$\gamma_l^d$  - Componente dispersiva da energia de superfície do líquido [ $mJ/m^2$  ]

$\gamma_{CH_2}$  - Energia livre de superfície de um grupo metileno [ $mJ/m^2$  ]



## Índice

<b>I. Introdução</b> .....	1
I.1. Os materiais lenhinocelulósicos .....	1
I.1.1. Materiais Lenhinocelulósicos a analisar .....	3
I.2. Cromatografia.....	3
I.2.1. A Cromatografia Gasosa de Fase Inversa (IGC).....	4
I. 2.1.1. Funcionamento básico de IGC e diferença entre esta e a cromatografia gasosa ...	4
I. 2.1.2. Fundamentos teóricos e condições do teste IGC .....	6
I. 2.1.3. Aplicações.....	11
I. 2.1.4. Análise IGC .....	12
I.2.1.4.1. Componente dispersiva da energia livre de superfície dos sólidos em estudo	13
I.2.1.4.2. Medição das propriedades ácido-base (AB).....	17
I.2.1.5. Estado de arte: Alguns estudos de materiais lenhinocelulósicos por IGC.....	21
<b>II. Metodologia Experimental</b> .....	27
II.1. Materiais e equipamento utilizados.....	27
II.1.1. Pastas .....	27
II.1.2. Equipamento IGC .....	27
II.1.3. Provas de IGC.....	28
II.2. Procedimento experimental.....	28
<b>III. Resultados e Discussão</b> .....	33
III.1. Pastas <i>Sugar Maple</i> .....	34
III.1.1. Componente dispersiva da energia de superfície .....	34
III.1.1.1. Índice kappa de 25 .....	34
III.1.1.2. Índice kappa de 35 .....	36
III.1.2. Características ácido-base .....	36
III.2. Pastas de Eucalipto .....	40
III.2.1. Componente dispersiva da energia de superfície .....	40
III.2.1.1. Índice kappa de 25 .....	40
III.2.1.2. Índice kappa de 35 .....	41
III.2.2. Características ácido-base .....	42
III.3. Comparação entre pastas <i>Sugar Maple</i> e Eucalipto.....	45

<b>IV. Conclusões e trabalhos futuros .....</b>	<b>49</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>51</b>
<b>Anexos .....</b>	<b>57</b>

## Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura química da hemicelulose mais abundante nas folhosas – glucuronoxilana	1
Figura 2: Representação da estrutura da celulose.....	1
Figura 3: Representação da estrutura da lenhina.....	2
Figura 4: Esquema dos diferentes tipos de Cromatografia.....	4
Figura 5: Fenómeno ocorrente na Cromatografia Gasosa.....	5
Figura 6: Esquemática da cromatografia gasosa de fase inversa.....	6
Figura 7: Fenómeno ocorrente na Cromatografia Gasosa.....	6
Figura 8: Pico cromatográfico simétrico.....	7
Figura 9: Pico cromatográfico assimétrico.....	7
Figura 10: Correção de <i>Conder and Young</i> para picos assimétricos.....	8
Figura 11: Componentes distintas da energia de superfície e forças intermoleculares em geral.....	12
Figura 12: Componentes distintas da energia de superfície e forças intermoleculares mais relevantes.....	13
Figura 13: Representação gráfica de $RT \ln V_n$ versus $2 \times NA \times a \times (yld)0.5$ .....	16
Figura 14: Determinação da energia livre de adsorção específica devido à componente ácido-base.....	18
Figura 15: Trabalhos de adesão das diferentes pastas avaliadas (Gamelas et al., 2012).....	24
Figura 16: Equipamento IGC usado para as análises.....	28
Figura 17: Empacotamento da amostra.....	29
Figura 18: Coluna empacotada dentro do equipamento IGC.....	30
Figura 19: Seringa para injeção das provas.....	32
Figura 20: Tempos de retenção dos <i>n</i> -alcanos para as várias pastas SM.....	34
Figura 21: Linhas de referência dos <i>n</i> -alcanos para as pastas SM com índice <i>kappa</i> 25.....	35
Figura 22: Linhas de referências dos <i>n</i> -alcanos para as pastas SM com índice <i>kappa</i> 35.....	36
Figura 23: Tempo de retenção das provas polares para as várias pastas SM.....	37
Figura 24: Tempos de retenção dos <i>n</i> -alcanos para as várias pastas de eucalipto.....	40
Figura 25: Linhas de referência dos <i>n</i> -alcanos para as pastas de eucalipto com índice <i>kappa</i> 25.....	41
Figura 26: Linhas de referência dos <i>n</i> -alcanos para as pastas de eucalipto com índice <i>kappa</i> 35.....	42
Figura 27: Tempos de retenção das provas polares para as pastas de eucalipto.....	43
Figura 28: Linhas de referência dos <i>n</i> -alcanos para pastas SM e eucalipto.....	45
Figura 29: Trabalhos de adesão das diferentes pastas avaliadas.....	46
Figura 30: Gráfico das provas polares para a pasta Sugar Maple k=25 Controlo.....	60
Figura 31: Gráfico das provas polares para a pasta Sugar Maple k=25 Extraída.....	60
Figura 32: Gráfico das provas polares para a pasta Sugar Maple k=35 Controlo.....	60
Figura 33: Gráfico das provas polares para a pasta Sugar Maple k=35 Extraída.....	61
Figura 34: Gráfico das provas polares para a pasta de Eucalipto k=25 Controlo.....	61
Figura 35: Gráfico das provas polares para a pasta de Eucalipto k=25 Extraída.....	61
Figura 36: Gráfico das provas polares para a pasta de Eucalipto k=35 Controlo.....	62
Figura 37: Gráfico das provas polares para a pasta de Eucalipto k=35 Extraída.....	62





## Índice de Tabelas

Tabela 1: Propriedades conhecidas das provas apolares ( <i>n</i> -alcanos) mais utilizadas .....	14
Tabela 2: Propriedades das provas polares mais utilizadas em IGC .....	17
Tabela 3: Resultados experimentais da componente dispersiva da energia de superfície para $\alpha$ -celulose não-purificada e purificada.....	21
Tabela 4: Análise por IGC da superfície de diferentes pastas kraft de eucalipto .....	22
Tabela 5: Características ácido-base para as diferentes pastas de eucalipto sujeitas a diferentes tratamentos .....	23
Tabela 6: Componente dispersiva para pastas <i>kraft</i> de eucalipto e <i>Sugar Maple</i> com índice $k=15$ .....	23
Tabela 7: Resultados da componente dispersiva e constantes de Lewis para madeiras do tipo <i>Red Maple</i> .....	24
Tabela 8: Resultados da análise das características de superfície de pastas eucalipto branqueadas .....	25
Tabela 9: Pastas sujeitas a análise IGC .....	27
Tabela 10: Massa empacotada das diferentes pastas <i>Sugar Maple</i> .....	29
Tabela 11: Massa empacotada das diferentes pastas de eucalipto.....	30
Tabela 12: Resultados experimentais resultantes do ajuste de caudais para <i>Sugar Maple</i> .....	31
Tabela 13: Resultados experimentais resultantes do ajuste de caudais para pastas de eucalipto .....	31
Tabela 14: Condições de operação na análise IGC .....	32
Tabela 15: Composição química do <i>bulk</i> das pastas <i>Sugar Maple</i> .....	33
Tabela 16: Composição química do <i>bulk</i> das pastas de eucalipto.....	33
Tabela 17: Componentes dispersivas das pastas SM com índice $kappa$ 25 .....	35
Tabela 18: Componentes dispersivas das pastas SM com índice $kappa$ 35 .....	36
Tabela 19: Energias livres de adsorção por parte da componente ácido-base para as pastas SM .....	38
Tabela 20: Trabalhos de adesão para as pastas SM.....	38
Tabela 21: Rácios dos trabalhos de adesão para pastas SM índice 25 e 35 .....	39
Tabela 22: Componentes dispersivas para o eucalipto com índice 25 .....	41
Tabela 23: Componentes dispersivas das pastas eucalipto índice $kappa$ 35 .....	42
Tabela 24: Energias livres de adsorção por parte da componente ácido-base para pastas de eucalipto .....	43
Tabela 25: Trabalhos de adesão para as pastas de eucalipto .....	44
Tabela 26: Rácio do trabalho de adesão para pastas de eucalipto com índice 25 e 35.....	44
Tabela 27: Componentes dispersivas de todas as amostras analisadas .....	46
Tabela 28: Rácios dos trabalhos de adesão para todas as pastas .....	47
Tabela 29: Tempos de retenção das provas para as pastas <i>Sugar Maple</i> .....	59
Tabela 30: Tempos de retenção das provas para as pastas de Eucalipto.....	59



## I. Introdução

### I.1. Os materiais lenhinocelulósicos

Os materiais lenhinocelulósicos têm sido alvo de estudo e interesse por parte das indústrias, uma vez que a preocupação destas organizações tanto a nível económico, como social e ambiental tem vindo a crescer devido à crise mundial que nos tempos mais recentes se faz sentir (Ragauskas et al., 2006). Por essa mesma razão, a atenção industrial tem estado centrada em recursos renováveis, abundantes e biodegradáveis, contribuindo assim para um desenvolvimento sustentável da indústria química, daí a crescente aplicação de materiais lenhinocelulósicos (Cheng e Zhu, 2008).

Resíduos da indústria da pasta e papel, resíduos celulósicos como os jornais ou papéis de escritório, entre outros, e resíduos da agricultura e agro-industriais são só alguns dos muitos exemplos de materiais lenhinocelulósicos que existem. Estes, como o próprio nome indica, são considerados como um sistema de polímeros em que os que predominam são a celulose (40-50%), hemiceluloses (20-30%) e lenhina (10-30%) (Coelho, 2005/2006), sendo que uma pequena percentagem corresponde a constituintes de baixo peso molecular como os extractáveis e cinzas (Cordeiro, Ornelas, et al., 2011).

As hemiceluloses são classificadas de acordo com o tipo de açúcar predominante na cadeia principal e na ramificação lateral (Palma, 2003), sendo que a glucuronoxilana (ou simplesmente xilana, possuidora de ligações laterais de ácidos metilglucurónicos e grupos acetilo) (Sjöström, 1993) é das hemiceluloses mais abundantes na madeira de folhosas, correspondente a uma percentagem entre 15-30% (Neto et al., 2005; Sjöström, 1993). A glucuronoxilana possui como unidade estrutural mais repetitiva a denominada xilose, e a estrutura química desta hemicelulose está representada na figura 1, onde se pode visualizar e é determinante aqui salientar a presença dos diversos grupos OH e COOH que esta possui.

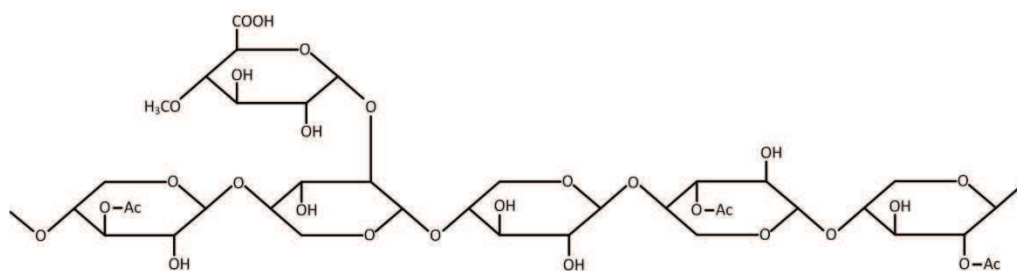


Figura 1: Estrutura química da hemicelulose mais abundante nas folhosas – glucuronoxilana

Por sua vez, estão representadas nas figuras 2 e 3 as estruturas moleculares das restantes espécies principais anteriormente referidas:

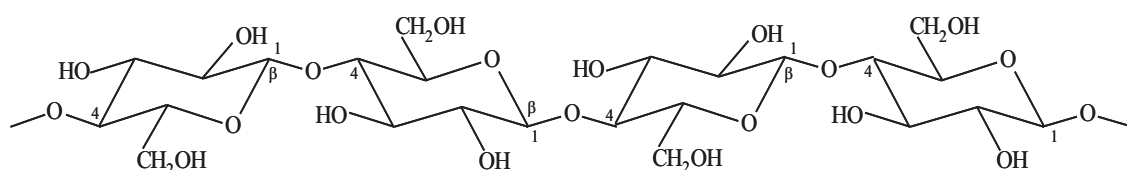


Figura 2: Representação da estrutura da celulose

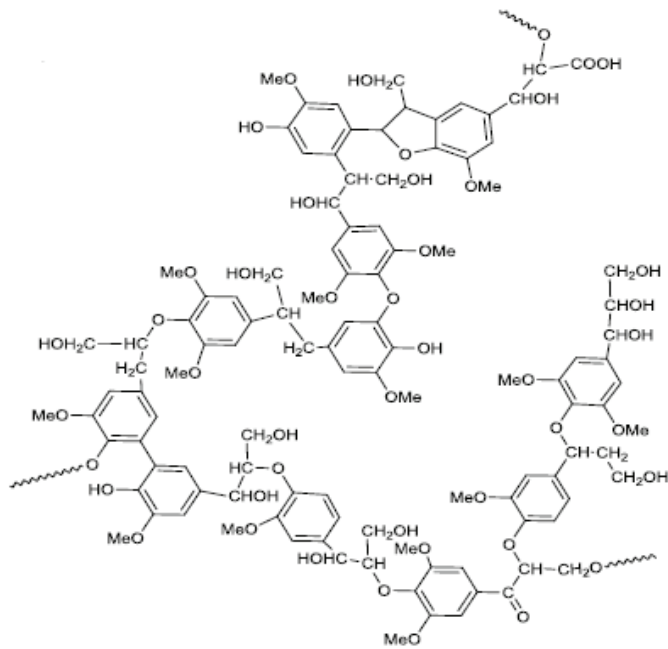


Figura 3: Representação da estrutura da lenhina

A madeira e todos os restantes materiais lenhinocelulósicos são, por si só, materiais compósitos constituídos por fibras naturais, sendo a madeira considerada o material deste tipo mais antigo que é conhecido e o material orgânico que tem maior durabilidade (Cordeiro, Ornelas, et al., 2011). As fibras vegetais/naturais podem então ser consideradas como compósitos naturais e podem ser divididas em diversos grupos consoante a localização das fibras na planta: caule (bagaço de cana-de-açúcar, bambu), folhas (sisal, bananeira, abacaxi), fruto (algodão, côco verde), tronco (madeira) e outros (Cordeiro, Gouveia, Moraes, et al., 2011; Mills et al., 2008). Como se pode concluir, todos são considerados fontes renováveis, o que é uma grande vantagem. Estas fibras lenhinocelulósicas naturais diferem umas das outras pelo seu conteúdo nos componentes principais já referidos (celulose, hemiceluloses e lenhina) (Razera, 2011). Outro aspecto importante é o facto da composição química e quantidade de cada componente já referido variar consoante a espécie de onde se retira a fibra, da zona de onde é retirada, do estado de maturação e de factores ambientais (Coelho, 2005/2006).

Um dos destinos muito abordado destes materiais é ao nível dos compósitos com outros materiais, ou seja, em que se produzem combinações destes materiais lenhinocelulósicos com outros tipos diferentes de materiais para se obter um produto final com uma determinada aplicação, conseguindo que o produto final associe propriedades tanto de um material como de outro (Ashori et al., 2012; Cordeiro, Gouveia, e John, 2011; Cordeiro, Gouveia, Moraes, et al., 2011; Cordeiro, Ornelas, et al., 2011; Dominkovics et al., 2007; Hosseinaei et al., 2012). Os resíduos lenhinocelulósicos podem também ser utilizados para originar um produto com nova aplicação, sendo desta forma reaproveitados. Deste modo, vai-se de encontro à sustentabilidade, na medida em que há o aproveitamento de fontes renováveis (utilização de materiais lenhinocelulósicos) para produção de outros produtos, baixando assim os custos de produção de uma indústria (Ashori et al., 2012).

A sua biodegradabilidade, o seu baixo custo, as suas excelentes propriedades mecânicas, a sua variedade em termos de morfologia e mesmo de propriedades de superfície e o facto de serem

provenientes de fontes renováveis, como já foi anteriormente referido, contribuem para que os materiais lenhinocelulósicos sejam bastante atractivos do ponto de vista das indústrias, em que a sua mais recente aplicação tem sido a nível dos biocombustíveis (Ashori et al., 2012; Cordeiro, Gouveia, e John, 2011; Cordeiro, Gouveia, Moraes, et al., 2011; Dominkovics et al., 2007; Duarte et al., 2012; Hosseinaei et al., 2012; Satyanarayana et al., 2007). Vários estudos têm sido referenciados na literatura que viabilizam também o uso de fibras vegetais como agentes de reforço mecânico em compósitos (Cordeiro, Gouveia, Moraes, et al., 2011; Cordeiro, Ornelas, et al., 2011; Megiatto et al., 2007; Mills et al., 2008; Razera, 2011).

Para que a produção de compósitos seja bem sucedida, ou seja, em que se verifique uma adequada adesão entre a fibra e a matriz, é bastante importante o conhecimento e caracterização das propriedades físico-químicas da superfície dos materiais (Cordeiro, Gouveia, e John, 2011; Cordeiro, Ornelas, et al., 2011; Gamelas et al., 2012; Megiatto et al., 2007; Shen et al., 1998). Isto porque uma adesão forte está directamente relacionada com as propriedades de superfície dos componentes. Existem diversas técnicas que permitem a caracterização da superfície dos materiais, sendo a Cromatografia Gasosa de Fase Inversa, denominada em inglês por *Inverse Gas Chromatography* (IGC), uma das mais relevantes e utilizadas actualmente.

### **I.1.1. Materiais Lenhinocelulósicos a analisar**

No presente trabalho caracterizar-se-á a superfície de dois tipos de materiais lenhinocelulósicos: pastas *kraft* de eucalipto e pastas *kraft* de *Sugar Maple*. O que difere nestes dois tipos de pastas é a espécie de madeira utilizada na produção da pasta, *Eucalyptus Globulus* e *Acer Sacchareum*, respectivamente.

O *Eucalyptus Globulus* é uma das espécies mais utilizadas como matéria-prima nas indústrias para a produção de pasta e papel devido à elevada produtividade e qualidade dos papéis produzidos (Carvalho, 1999). É uma das variedades de eucalipto mais conhecidas que tem um rápido crescimento e elevado rendimento fabril (Carvalho, 1999). Esta matéria-prima é um tipo de madeira *hardwood*, proveniente das folhosas, que possui fibra curta. No *Eucalyptus Globulus* a percentagem de celulose ronda a gama dos 41-58%, enquanto a lenhina anda à volta dos 17-26%, as hemiceluloses correspondem a 20-36% e os extractáveis a 0,5-4% (Carvalho, 1999).

A *Sugar Maple* (*Acer Sacchareum*) é uma madeira do tipo folhosa, também considerada uma *hardwood*, contendo desta forma fibras curtas, sendo portanto semelhante ao eucalipto (Coelho, 2005/2006). A *Sugar Maple* é das espécies mais abundantes nos Estados Unidos da América e o aspecto desta árvore é bastante semelhante ao de um arbusto.

## **I.2. Cromatografia**

A cromatografia é conhecida por ser uma técnica de separação e análise química de misturas de materiais, em que os componentes dessa mesma mistura se separam de acordo com as velocidades às quais são transportados por uma fase móvel através de uma fase estacionária (Scott, 2003). Num só passo é possível separar uma mistura nos seus componentes individuais e, simultaneamente, oferecer uma estimativa quantitativa de cada constituinte (Scott, 2003). A

cromatografia é das técnicas mais versáteis na análise química de misturas, em que primeiramente só era utilizada como técnica de separação de misturas (Scott, 2003). Todos os tipos de cromatografias são levadas a cabo utilizando uma fase móvel e estacionária. Consoante o estado físico destas fases é possível ter várias alternativas, como está representado na figura 4:

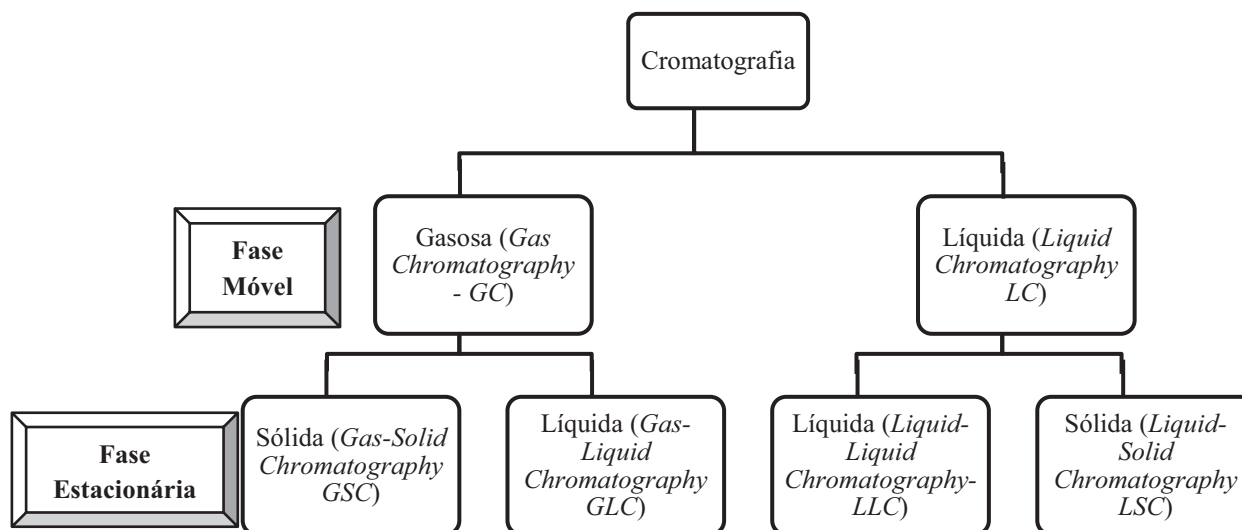


Figura 4: Esquema dos diferentes tipos de Cromatografia

Estas diferentes velocidades que se fazem sentir quando os componentes são transportados acontecem devido a forças intermoleculares que ocorrem entre as moléculas da fase móvel com as da fase estacionária que fazem com que as moléculas da fase móvel fiquem retidas durante um certo tempo na fase estacionária. Ou seja, quando ocorre uma interacção mais forte entre a molécula da fase móvel com a fase estacionária, mais tempo ficará retida porque demora mais tempo a eluir, enquanto que se a interacção for fraca, a eluição é bastante rápida (Scott, 2003).

### I.2.1. A Cromatografia Gasosa de Fase Inversa (IGC)

A cromatografia gasosa de fase inversa (IGC) é idêntica a uma cromatografia gás-sólido no que toca à classificação do estado físico das fases, pois aqui a fase móvel é um gás e a fase estacionária é sólida. No entanto, em termos operacionais e em termos da fase que se vai estudar e analisar é bastante diferente.

#### I. 2.1.1. Funcionamento básico de IGC e diferença entre esta e a cromatografia gasosa

A IGC opera, como o nome indica, de forma inversa à cromatografia gasosa, na medida em que na IGC a amostra que se vai estudar e caracterizar não é a injectada (fase móvel), mas sim é a que está empacotada, ou seja a fase estacionária contida dentro de uma coluna (Santos e Guthrie, 2005; Shen et al., 1998). Na cromatografia gasosa convencional (GC) utiliza-se uma coluna para analisar e caracterizar vários gases/vapores que vão ser injectados para essa coluna. Os vapores que estão a ser analisados vão interagir com a fase estacionária (sólida). Ocorre assim a separação de componentes de uma mistura baseada na interacção específica

que cada um tem com a fase estacionária, como está representado na figura 5. Consequentemente, diferentes componentes atravessam a coluna, arrastados por um gás de arraste, em tempos diferentes (Razera, 2011; Scott, 2003).

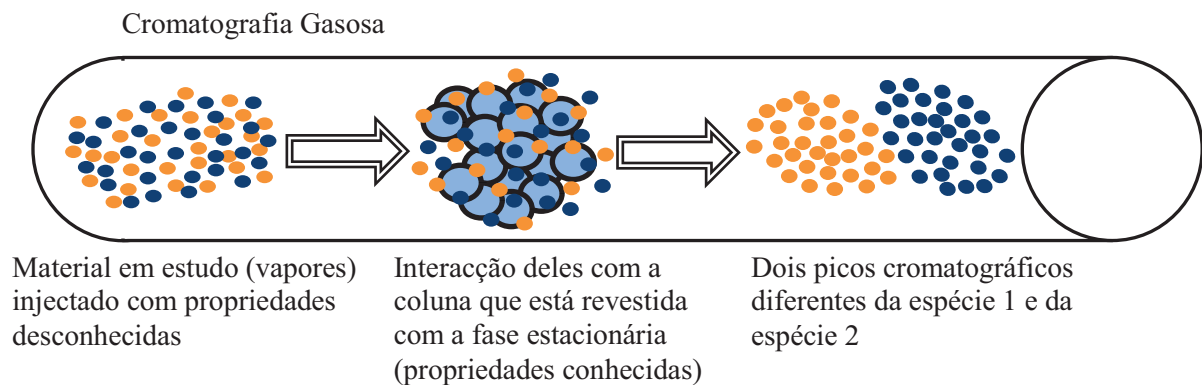
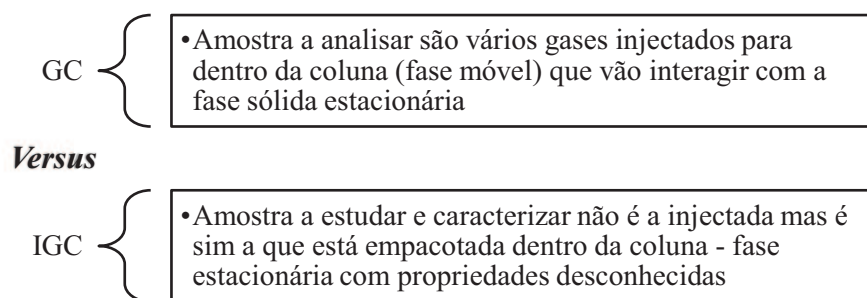


Figura 5: Fenómeno ocorrente na Cromatografia Gasosa

Por sua vez, na cromatografia gasosa de fase inversa (IGC) o material sólido, que é a fase estacionária empacotada numa coluna, é a amostra a estudar e analisar nesta técnica, na qual posteriormente se faz passar um único gás/vapor, de cada vez, com propriedades previamente conhecidas e que se designa normalmente por “*probe*” (prova). Esta prova é arrastada por um caudal constante de gás de arraste que deve ser inerte (para não interagir com a superfície do sólido) e puro. O gás de arraste normalmente utilizado é o hélio. As vantagens de se utilizarem provas gasosas e não líquidas reside no facto de existir uma teoria termodinâmica mais estável para descrever interações de adsorção entre sólido-gás. Por outro lado, também se consegue um sistema experimental mais controlado (Shen et al., 1998). Esquematisando então as diferenças fundamentais entre uma cromatografia gasosa e uma gasosa de fase inversa:



Como se pode ver na figura 6, na técnica IGC existe uma coluna onde a amostra está empacotada e onde se faz passar uma dada prova gasosa que irá interagir com a superfície do sólido, gases estes que irão ser arrastados pelo hélio. Esta mistura (gás e hélio) será detectada utilizando o detector de ionização de chama (FID) obtendo-se, dessa forma, uma representação gráfica da intensidade do sinal *versus* o tempo, que aparecerá no sistema computacional, como será referido posteriormente.



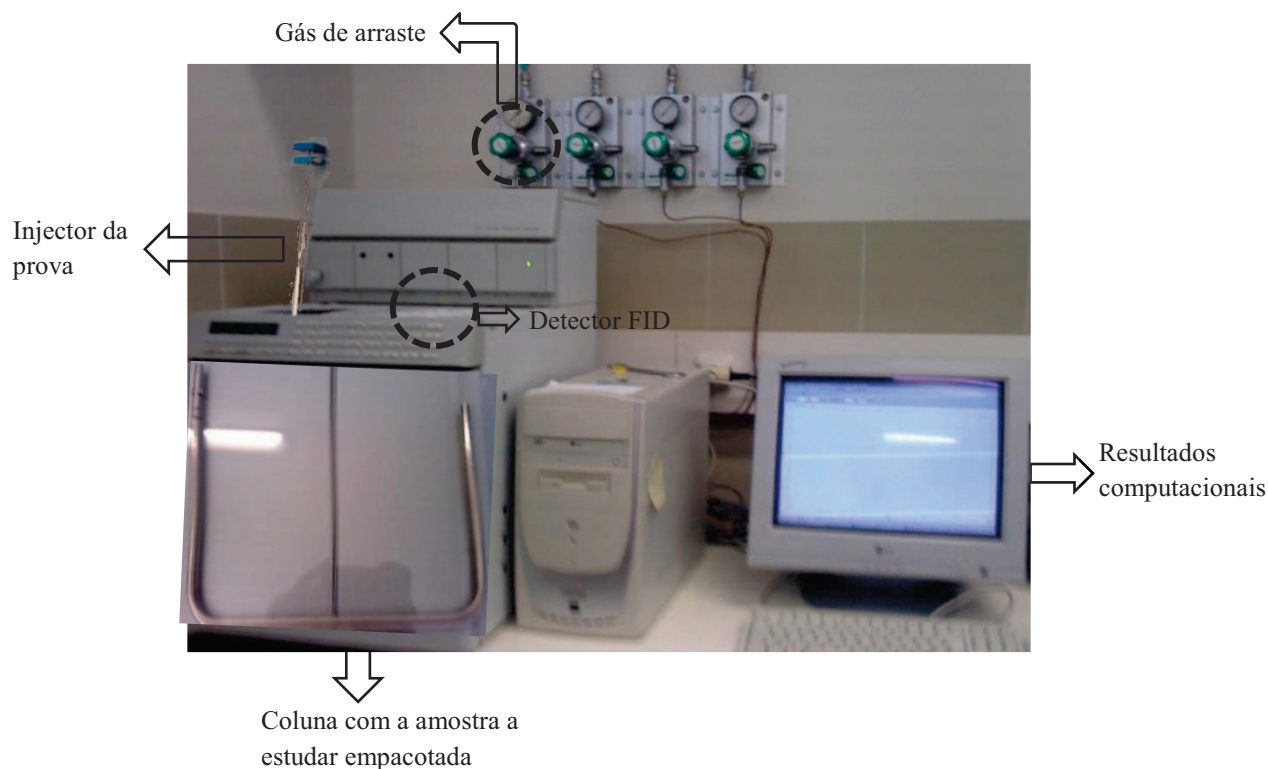


Figura 6: Esquemática da cromatografia gasosa de fase inversa

O fenómeno físico-químico por base deste processo é então a adsorção, onde ocorre a retenção das partículas dessa mesma prova (adsorvido) à superfície do sólido (adsorvente), devido a fenómenos de atracção/adeseção das moléculas da superfície do sólido com as partículas do gás de prova, como se pode visualizar na figura 7 (Duarte et al., 2012). O excesso que não foi adsorvido é depois diluído/eluído pelo gás de arraste. Assim sendo, pode-se afirmar que através do tempo que a prova fica retida na coluna e também dos gráficos resultantes das interacções entre a prova e a amostra é possível obter-se informação sobre o processo de adsorção ocorrente nesta cromatografia.

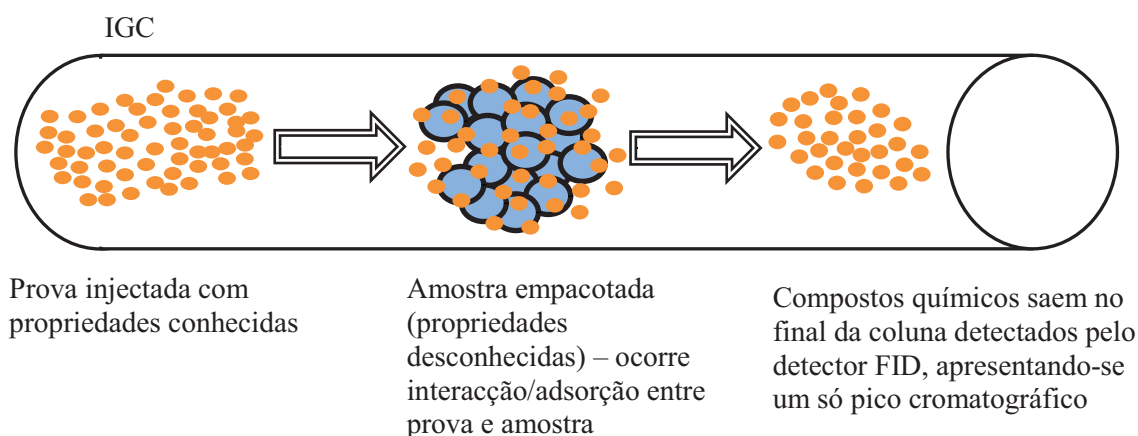


Figura 7: Fenómeno ocorrente na Cromatografia Gasosa

### I. 2.1.2. Fundamentos teóricos e condições do teste IGC

Ao injectar-se a prova (gás) pela coluna que contém a amostra a analisar, as moléculas da prova ficarão retidas durante um certo tempo como já foi mencionado, designando-se este por tempo de retenção ( $t_r$ ), que fornece uma quantificação da interacção entre a prova e a

superfície do sólido. Ou seja, quanto maior a interação entre as moléculas do gás e a superfície do material, mais tempo estas ficarão retidas e, conseqüentemente, maior será o tempo de retenção. Este parâmetro pode ser obtido através da análise da representação gráfica da intensidade do sinal *versus* o tempo, por duas vias. Os picos destes gráficos (cromatogramas) podem ser ou não simétricos. Se forem simétricos (Gaussianos), como está representado na figura 8, o tempo de retenção é simplesmente a medida directa do tempo no pico máximo do gráfico (Charmas e Leboda, 2000; Duarte et al., 2012; Gamelas et al., 2012; Gamelas et al., 2011).

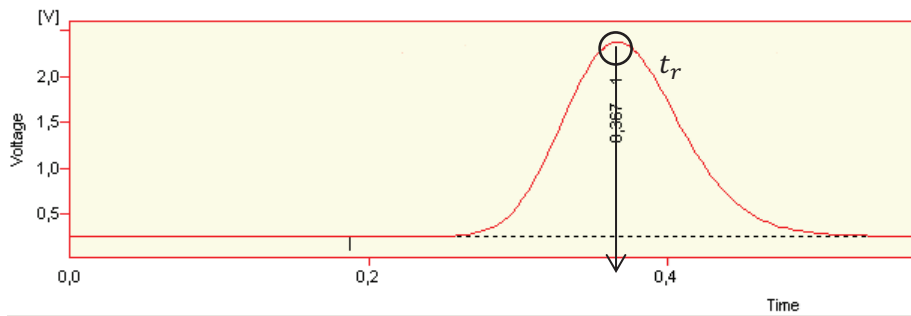


Figura 8: Pico cromatográfico simétrico

Por outro lado, para gráficos que não apresentem simetria, como o representado na figura 9, aplica-se um método de correcção ao gráfico designado por método de “*Conder and Young*” (Charmas e Leboda, 2000; Conder e Young, 1979; Duarte et al., 2012; Gamelas et al., 2012; Kamdem e Riedl, 1992; Schultz et al., 1987).

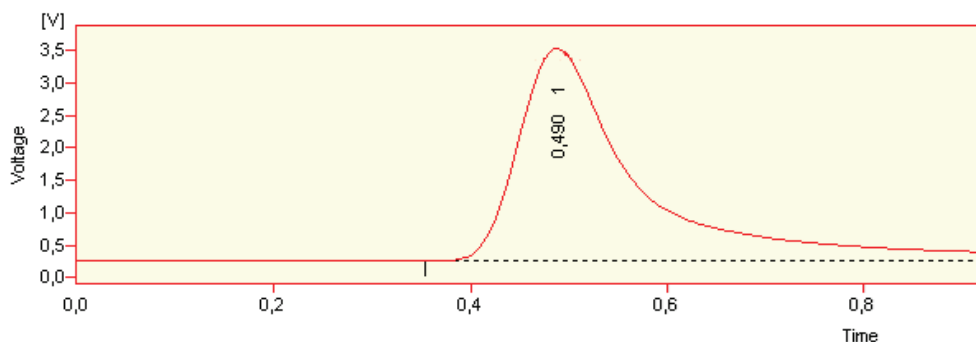


Figura 9: Pico cromatográfico assimétrico

Este método consiste em simplesmente se traçarem duas tangentes no ponto de inflexão de cada lado relativamente ao pico cromatográfico que ao interceptarem-se com a linha de base (tangente ao menor valor da curva) permitem obter os tempos  $t_1$  e  $t_2$ , conforme ilustra a figura 10. O tempo de retenção é dado pela média destes dois valores.

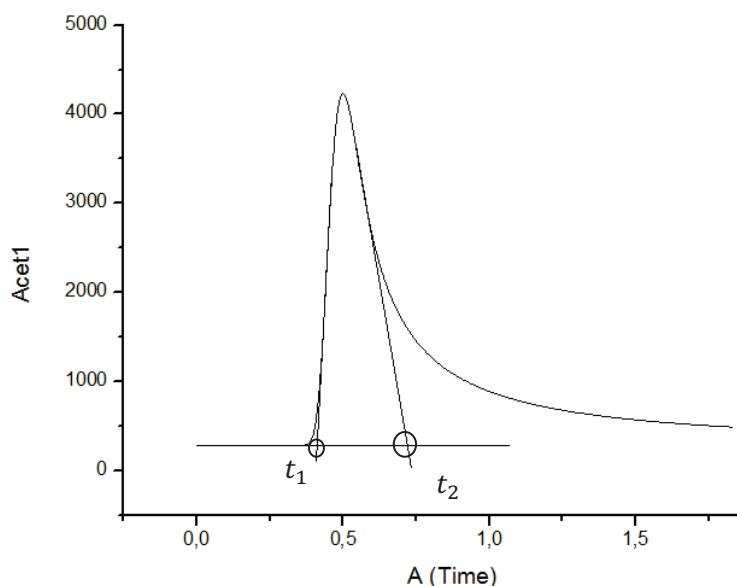


Figura 10: Correção de *Conder and Young* para picos assimétricos

Para além do tempo de retenção, é necessário determinar o caudal do gás de arraste ( $F$ ), hélio, que é directamente medido a partir do equipamento IGC com auxílio de um caudalímetro, e considerar a pressão de entrada e saída do gás de arraste ( $P_i$ ,  $P_0$ ) [bar], respectivamente, que normalmente é estipulada pelo operador. Por sua vez, deve obter-se o tempo de retenção de uma prova que não interage com a fase estacionária, uma prova de referência, que normalmente é o metano. Este último é considerado o gás mais rápido a sair através da coluna e assim através deste é possível determinar o tempo de retenção “morto” da coluna. Através destes dados é possível calcular o volume do gás de arraste necessário para eluir a prova, ou seja, para “empurrar” a prova através da coluna. Este volume designa-se por volume de retenção líquido (*net retention volume*,  $V_n$ ) e obtém-se através da equação (1):

$$V_n = (t_r - t_0)FJ \quad (1)$$

$V_n$  – volume de retenção líquido [mL].

$t_r$  – tempo de retenção da prova [min].

$t_0$  – tempo retenção do metano, gás de referência [min].

$F$  – caudal do gás de arraste [mL/min]

$J$  – é o termo correctivo de *James-Martin* da compressibilidade e pode ser descrito através da equação (2) (Charmas e Lebeda, 2000; Chtourou et al., 1995; Gamelas et al, 2011; Voelkel, 1996):

$$J = 1,5 \frac{\left(\frac{P_i}{P_0}\right)^2 - 1}{\left(\frac{P_i}{P_0}\right)^3 - 1} \quad (2)$$

Nesta fase, ainda se pode calcular o volume de retenção normalizado ( $V_g$ ) que se expressa através da relação entre o volume de retenção líquido e a massa da fase estacionária que se está a utilizar:

$$V_g = \frac{V_n}{m} \quad (3)$$

A massa, expressa em gramas, da fase estacionária é simplesmente o peso da coluna cheia com a amostra menos o peso da coluna vazia.

O já referido volume de retenção líquido tem em conta duas componentes: a adsorção das moléculas de gás *probe* à superfície do sólido e ainda a absorção do *bulk*, expressando-se o facto referido através da equação (4):

$$V_n = k_a V + k_s A \quad (4)$$

Onde  $k_a$  e  $k_s$  são os coeficientes de partição para a absorção e adsorção, respectivamente;

$V$  – é o volume do adsorbato (material que é adsorvido, neste caso o gás *probe*) [mL];

$A$  – é a área superficial do adsorbato [ $m^2$ ].

As moléculas de gás injectado passam sobre a superfície do material onde aí são adsorvidas. O parâmetro que descreve esta interacção adsorbato/adsorbente é o coeficiente de partição para a adsorção à superfície já referido, e é traduzido da seguinte forma:

$$k_s = \frac{d\Gamma}{dc} \quad (5)$$

$\Gamma$ - concentração em excesso da prova à superfície [g/mL]

$c$ -concentração da prova na fase gasosa [g/mL]

Geralmente, as condições dos testes experimentais em IGC são realizados sobre diluição infinita, ou seja, a quantidade de gás injectada é extremamente pequena ( $<1\mu L$ ). Assim sendo, a adsorção é independente da cobertura da superfície das moléculas adsorvidas e as provas apenas têm interacções com as zonas de maior energia da superfície do sólido (Abdel-Halim, 2012). Pode-se afirmar que o processo de adsorção será dominante, como primeira aproximação (M. Belgacem et al., 1995; Chtourou et al., 1995; Megiatto et al., 2007; Santos e Guthrie, 2005). Posto isto, a expressão do volume de retenção líquido (equação (4)) pode ser simplificada tendo só em conta a área superficial do adsorbato, ficando como:

$$V_n = k_s A \quad (6)$$

No fundo, ao proceder-se a diluição infinita garante-se que apenas ocorrem interacções sólido/prova e negligenciam-se as interacções entre as moléculas prova/prova. Devido a esta baixa concentração de prova utilizada, pode-se sustentar que os gases têm um comportamento ideal ( $PV = nRT$ ), sendo que a lei de Henry se verifica, expressando-se então (M. Belgacem et al., 1995; Chtourou et al., 1995; Megiatto et al., 2007; Santos e Guthrie, 2005):

$$\left(\frac{d\Gamma}{dc}\right)_{\Gamma \rightarrow 0} = \frac{\Gamma}{c} \quad (7)$$

A concentração da prova em causa sob as condições já referidas é dada pela seguinte forma:

$$c = \frac{p}{RT} \quad (8)$$

$p$  – é pressão parcial da prova [bar]

$R$  – constante dos gases perfeitos [ $8.314 \frac{J}{mol K}$ ]

$T$  – temperatura [K]

A partir das equações (5), (7) e (8) obtém-se então:

$$k_s = \Gamma \frac{RT}{p} \quad (9)$$

Em que  $\Gamma$  está relacionado com a pressão na superfície através da equação de Gibbs:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} p \left( \frac{d\pi}{dp} \right) \quad (10)$$

Onde  $\pi$  é a pressão da prova sobre a superfície. Nesta região, onde a lei de Henry é válida, a redução da energia de superfície da fase estacionária é função linear da pressão parcial da prova, e assim:

$$\frac{d\pi}{dp} \rightarrow \frac{\pi}{p} \quad (11)$$

Combinando as três equações anteriores, fica-se com a seguinte expressão:

$$k_s = \frac{\pi}{p} = \frac{V_n}{A} \quad (12)$$

A energia livre de adsorção da prova na superfície da fase estacionária,  $\Delta G_a$ , sob as condições já explicitadas pode ser determinada relacionando-se com o coeficiente de partição da superfície obtendo-se a equação (13) (M. Belgacem et al., 1995; Chtourou et al., 1995; Megiatto et al., 2007; Santos e Guthrie, 2005):

$$\Delta G_a = -RT \ln \left( \frac{k_s \times P_s}{\pi} \right) \quad (13)$$

Conjugando esta última equação com a equação (12) obtém-se por fim:

$$\Delta G_a = -RT \ln \frac{V_n \times P_s}{\pi \times A} \quad (14)$$

Em que aqui:  $A$  é a área superficial do adsorbato,  $P_s$  é pressão do gás referência. A área superficial é constante entre experiências, e assim desta forma, pode-se transformar a equação anterior ficando com a equação (15):

$$\Delta G_a = -RT \ln(V_n) + K \quad (15)$$

Sendo que  $K$  engloba todas as outras constantes ( $P_s, \pi, A$ ).

### **I. 2.1.3. Aplicações**

A IGC é uma técnica que permite caracterizar termodinamicamente uma imensidade diferente de materiais, tais como: polímeros, sistemas de polímeros, cargas e pigmentos, perfumes, produtos alimentares, materiais microporosos, compósitos, papel e ainda diversos materiais lenhinocelulósicos (Abdelmouleh et al., 2004; Cantergiani e Benczedi, 2002; Ren e Buschle-Diller, 2007); Ashori et al., 2012; M. N. Belgacem et al., 1996; Cordeiro, Gouveia, Moraes, et al., 2011; Gamelas et al., 2012; Shen et al., 1998). A incidência sobre a análise da superfície dos sólidos tem vindo a crescer ao longo destes anos, uma vez que as propriedades de superfície determinam diversas propriedades num dado sistema (Santos e Guthrie, 2005; Shen et al., 1998). As diferentes interações moleculares que se fazem sentir num sistema têm uma influência bastante forte nessas mesmas propriedades (Santos e Guthrie, 2005). Assim sendo, a técnica IGC é bastante importante na medida em que permite, não só a caracterização dessas interações, mas também o conhecimento das propriedades de adsorção de um material em causa e propriedades de superfície deste como: energia de superfície; energia livre de adsorção; entalpia e entropia de adsorção; componente dispersiva; características ácido-base; área superficial; grau de cristalinidade; permeabilidade e heterogeneidade de uma superfície, conseguindo-se, com auxílio desta informação, fazer uma caracterização bastante exaustiva das propriedades de superfície de um material em estudo, tendo por isso um melhor conhecimento das propriedades desse material (Ashori et al., 2012; M. Belgacem et al., 1995; Chtourou et al., 1995; Cordeiro, Gouveia, e John, 2011; Cordeiro, Gouveia, Moraes, et al., 2011; Cordeiro, Ornelas, et al., 2011; Gamelas et al., 2011; Kamdem e Riedl, 1992; Rjiba et al., 2007; Schultz et al., 1987; Thielmann, 2004; H. Wang et al., 2008).

Um outro método de estudo que aqui se poderia pôr em hipótese na análise de propriedades de superfície seria o método do ângulo de contacto. No entanto, este método tem vindo a ser descartado devido às suas limitações. O facto de não fornecer uma boa análise em superfícies rugosas ou heterogéneas e, portanto, apenas se limitar ao estudo de superfícies lisas e hidrofóbicas, ainda a juntar o facto da possibilidade de materiais terem gradientes energéticos à superfície e, assim, este método não ser eficiente, fazem deste último menos utilizável (M. N. Belgacem et al., 1996; Chtourou et al., 1995; Kamdem e Riedl, 1992; Santos e Guthrie, 2005). Por tudo isto, tem-se optado frequentemente por se utilizar a técnica IGC para a caracterização termodinâmica de superfícies. Isto porque esta consegue superar as limitações do ângulo de contacto, isto é, consegue determinar fortes interações entre o gás e o sólido e ainda caracterizar superfícies que apresentem rugosidades ou sejam heterogéneas e hidrofílicas também (M. Belgacem et al., 1995; M. N. Belgacem et al., 1996; Chtourou et al., 1995; Cordeiro, Gouveia, e John, 2011; Santos e Guthrie, 2005). Assim sendo, é notável que a caracterização de uma superfície é mais rigorosa quando realizada através da IGC, para as condições já descritas. Vários estudos existentes na literatura reportam como a IGC é uma técnica útil na análise de diversos materiais e que que permite obter possíveis correlações entre a caracterização da superfície e as propriedades que o sistema de materiais em estudo apresenta (M. Belgacem et al., 1995; M. N. Belgacem et al., 1996; Chtourou et al., 1995; Cordeiro, Gouveia, e John, 2011; Santos e Guthrie, 2005).

### I. 2.1.4. Análise IGC

Ao longo da viagem que a *probe* faz em relação à coluna que contém a amostra, fazem-se sentir propriedades de adesão, atracção entre moléculas de diferentes substâncias, uma vez que se estabelecem forças intermoleculares, manifestadas pela tensão superficial/tensão de superfície ( $\gamma$ ), em que deste modo duas superfícies de substâncias diferentes podem ou não unir-se. O grau da tensão superficial depende do quão fortes são as forças intermoleculares, podendo este assim ser visto como a força de atracção numa superfície. Assim sendo, percebe-se que quanto maior for a tensão superficial, maior é a interacção da prova com a amostra e, neste caso, maior será o tempo de retenção. Posto isto, nos fenómenos de adesão as superfícies podem então ser caracterizadas pelo parâmetro termodinâmico designado por tensão superficial ( $\gamma$ ), que fornece uma medida do conteúdo energético de uma superfície, em que a energia/trabalho de adesão (que é a força de adesão entre dois componentes),  $W_a$ , pode ser determinada relacionando-se as tensões de superfície de dois materiais (1, 2) com a tensão interfacial entre eles ( $\gamma_{12}$ ), como mostra a equação (16):

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (16)$$

Onde  $\gamma_1, \gamma_2$  – tensões superficiais dos materiais 1 e 2, respectivamente.

$$\gamma_{12} - \text{tensão interfacial dada por: } \gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad (17)$$

A tensão superficial ou energia de superfície de um material pode ser decomposta em duas componentes distintas, como está esquematizado na figura 11: a dispersiva/apolar (para moléculas apolares), devido às forças de London (dipolos instantâneos/dipolos induzidos); a interacção específica, mais conhecida por componente polar, que só se manifesta em moléculas polares, e inclui a contribuição de forças como as de dipolo-dipolo, ligações de hidrogénio e ainda interacções ácido base (Chtourou et al., 1995; Cordeiro, Gouveia, e John, 2011; Cordeiro, Gouveia, Moraes, et al., 2011; Fowkes, 1964; Santos e Guthrie, 2005; B. Wang e Sain, 2007).

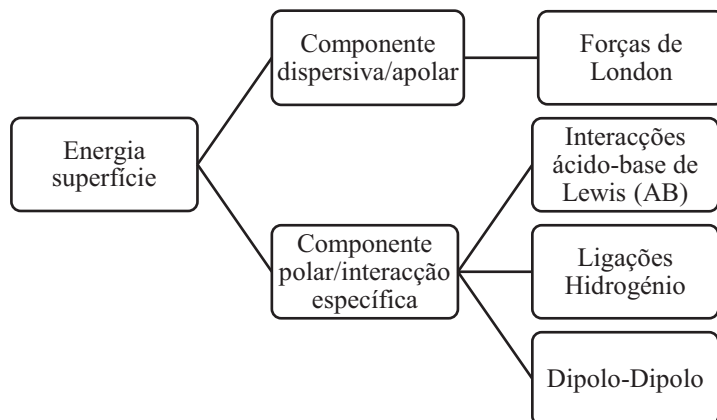


Figura 11: Componentes distintas da energia de superfície e forças intermoleculares em geral

Assim sendo, a energia de superfície divide-se em duas componentes principais:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (18)$$



Onde  $\gamma^d$  – componente dispersiva

$\gamma^p$  – componente polar

De referir que as forças de London são muito mais fracas do que as forças dipolo-dipolo, por exemplo, e as que dominam sobre as de London e mesmo sobre as de dipolo-dipolo são as forças intermoleculares ácido-base (Huyskens et al., 1991; Manesh, 2012; Santos e Guthrie, 2005). Surge nesta etapa uma primeira aproximação referida por *Fowkes*, onde este autor afirma que nas interfaces deste mecanismo as componentes mais importantes que aí ocorrem são a dispersiva e as interações ácido-base, por parte da componente específica (Chtourou et al., 1995; Cordeiro, Gouveia, Moraes, et al., 2011; Fowkes e Mostafa, 1978; Mittal, 1991; Moutinho, 2009; Santos e Guthrie, 2005; Shen et al., 1998; B. Wang e Sain, 2007; H. Wang et al., 2008). Até ao momento, este facto tem sido bem reconhecido e suportado por resultados experimentais e continuam a considerar-se apenas estas duas componentes (Moutinho, 2009). Portanto, a componente polar pode resumir-se apenas às interações ácido-base (AB):

$$\gamma^p = \gamma^{AB} \quad (19)$$

Logo, a energia de superfície divide-se em duas componentes essenciais, como está representado na figura 12:

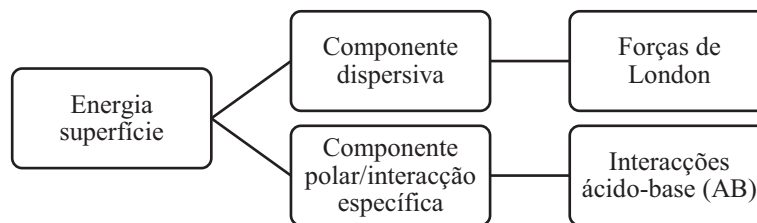


Figura 12: Componentes distintas da energia de superfície e forças intermoleculares mais relevantes

Assim, relacionando com o trabalho de adesão ( $W_a$ ) tem-se que:

$$W_a = W^d + W^{AB} \quad (20)$$

Portanto, é possível caracterizar e analisar a superfície de um dado material recorrendo à técnica IGC que permite determinar o cálculo:

1. Componente dispersiva
2. Características ácido-base

#### **1.2.1.4.1. Componente dispersiva da energia livre de superfície dos sólidos em estudo**

Para avaliar a componente dispersiva da energia livre utiliza-se nesta técnica cromatográfica provas de natureza apolar, como os *n*-alcanos. Estes apresentam ligações simples carbono-hidrogénio (C-H) e carbono-carbono (C-C), que são relativamente estáveis, difíceis de quebrar e não apresentam polaridade. As interações destes *n*-alcanos (apolares) com a superfície da amostra são apenas devidas a forças de London (forças entre moléculas apolares), garantindo assim que apenas forças dispersivas se fazem notar (Ashori et al., 2012; Cordeiro, Gouveia, Moraes, et al., 2011; Gamelas et al, 2011; Rjiba et al., 2007; Santos e Guthrie, 2005; Shen et al., 1998; B. Wang e Sain, 2007). Assim sendo, quanto menor for a



componente dispersiva, menor o carácter apolar da superfície da amostra, resultando numa menor interacção entre a amostra e as provas utilizadas e, por isso, também menor tempo de retenção das provas no interior da coluna uma vez que as forças intermoleculares (de atracção) são menores.

É importante que se conheçam muito bem previamente as características das provas que se vão utilizar. Sendo assim, os alcanos mais comuns e os mais abordados pela literatura encontram-se na tabela 1, juntamente com as suas características (Schultz et al., 1987; Shen et al., 1998; H. Wang et al., 2008):

Tabela 1: Propriedades conhecidas das provas apolares (*n*-alcanos) mais utilizadas<sup>a</sup>

Provas apolares: <i>n</i> -alcanos	$a$ (Å <sup>2</sup> )	$(\gamma_l^d)^{0.5}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	Carácter
<i>n</i> -Hexano	51.5	18.4	Neutro
<i>n</i> -Heptano	57.0	20.3	Neutro
<i>n</i> -Octano	63.0	21.3	Neutro
<i>n</i> -Nonano	69.0	22.7	Neutro
<i>n</i> -Decano	75.0	23.4	Neutro

<sup>a</sup>Onde  $a$  = área superficial das provas;  $\gamma_l^d$  é a componente dispersiva da tensão superficial do líquido.

Os valores de  $a$  e  $(\gamma_l^d)^{0.5}$  deveriam variar com a temperatura, mas para efeitos de análise IGC não se considera esse facto e tomam-se estes valores para qualquer temperatura que se esteja a analisar.

As duas aproximações mais comuns na literatura que se utilizam para o cálculo da componente dispersiva da energia de superfície são (Santos e Guthrie, 2005):

- Aproximação de *Fowkes*, também conhecida como de *Schultz e Lavielle*
- Aproximação de *Dorris and Gray*

Primeiramente, abordar-se-á a aproximação de *Fowkes*. Esta metodologia baseia-se na energia de adesão entre duas espécies apolares tendo, assim, apenas em conta a componente dispersiva, como já foi anteriormente mencionado. A equação da energia/trabalho de adesão para este caso específico, em que unicamente forças dispersivas ocorrem, é dada por (Fowkes et al., 1990; Gamelas et al, 2011; Mills et al., 2008):

$$W_a^d = 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0.5} \quad (21)$$

Onde  $\gamma_s^d$  é a componente dispersiva da energia de superfície do sólido e  $\gamma_l^d$  é a componente dispersiva da energia de superfície do líquido.

Por sua vez, o autor relaciona a energia livre de adsorção ( $-\Delta G_a$ ) com a energia de adesão através da seguinte expressão (Santos e Guthrie, 2005; B. Wang e Sain, 2007):

$$-\Delta G_a = N_A \times a \times W_a \quad (22)$$

Onde: ( $-\Delta G_a$ ) é a energia livre de adsorção [kJ/mol]

$W_a$  – energia de adesão [mJ/m<sup>2</sup>]

$a$  é a área superficial molecular das espécies adsorvidas

$N_A$  é o número de Avogadro

Tendo em conta a ocorrência única de forças dispersivas:  $W_a = W_a^d$  (23)

Onde  $W_a^d$  é a energia/trabalho de adesão devido à componente dispersiva.

Substituindo na equação (22):

$$-\Delta G_a = N_A \times a \times W_a^d \quad (24)$$

Assim, tomando em conta a equação (24) com a equação (21) e ainda considerando a equação da relação da energia livre de adsorção com o volume de retenção líquido, ou seja, a equação (15), fica-se com três equações fundamentais, em que após a manipulação entre todas se obtém uma equação de uma recta, como se verifica no seguinte esquema:

$$RT \ln(V_n) = 2 \times N_A \times a \times (\gamma_s^d)^{0.5} (\gamma_l^d)^{0.5} + K \quad (25)$$

Obtém-se então a equação de uma recta na forma:

$$y = mx + b$$

Onde os valores  $a$  e  $(\gamma_l^d)^{0.5}$  se encontram na tabela 1. Pela construção do respectivo gráfico, como está representado na figura 13, consegue-se retirar o  $m$  que representa  $(\gamma_s^d)^{0.5}$  e o  $b$ .

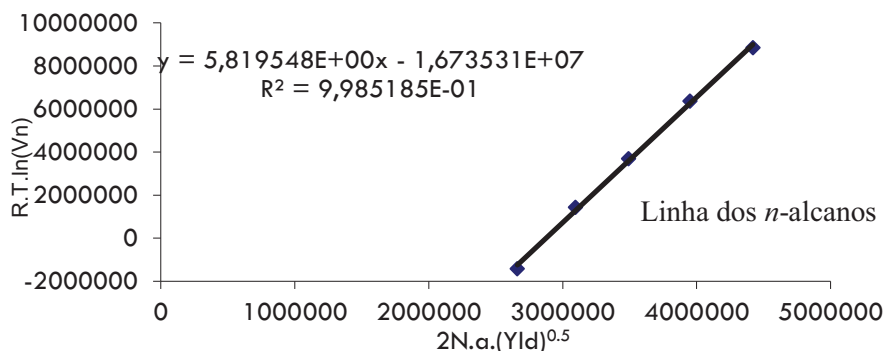


Figura 13: Representação gráfica de  $RT \ln V_n$  versus  $2 \times N_A \times a \times (\gamma_l^d)^{0.5}$

Quanto maior o valor da inclinação da recta, maior é a componente dispersiva, e maior é a interacção entre a amostra e a prova.

Uma das vantagens em se utilizarem os  $n$ -alcenos como provas apolares neste teste cromatográfico é que a sua interacção com a amostra é unicamente devida a forças de London (forças dispersivas) como já se referiu e, por isso, o gráfico de  $y$  com  $x$  é uma função linear, usualmente designada por linha de referência dos  $n$ -alcenos (M. Belgacem et al., 1995; Megiatto et al., 2007). Uma das desvantagens desta aproximação (Fowkes) é o facto de poder não dar resultados confiáveis da componente dispersiva devido à incerteza da área molecular da espécie, pois esta pode variar conforme a orientação das moléculas na superfície do material (Santos e Guthrie, 2005).

Uma outra aproximação é a de *Dorris and Gray* (Chtourou et al., 1995; Mills et al., 2008; Rjiba et al., 2007; Santos e Guthrie, 2005). Esta tem em conta aspectos como a área adsorvida de um grupo  $CH_2$  (metileno ou meteno) e a diferença da energia livre de adsorção devido à introdução do grupo metileno, dada por:

$$\Delta G_{CH_2}^d = \frac{RT}{1000} \ln \frac{V_{N(C_{n+1}H_{2n+4})}}{V_{N(C_nH_{2n+2})}} \quad (26)$$

Onde  $n$  é o número de carbonos da prova

$V_N$  – volume de retenção líquido [mL]

$\Delta G_{CH_2}^d$  – energia livre de adsorção de um grupo metileno [kJ/mol]

1000 – factor de conversão

Por sua vez, a componente dispersiva da energia de superfície é traduzida da seguinte forma:

$$\gamma_s^d = \frac{1}{4\gamma_{CH_2}} \left[ \frac{\Delta G_{CH_2}^d}{N_A \times a_{CH_2}} \right] \times 10^{12} \quad (27)$$

Em que o parâmetro  $a_{CH_2}$  é a área adsorvida de um grupo  $CH_2$ ,  $10^{12}$  é um factor de conversão,  $\gamma_{CH_2}$  [mJ/m<sup>2</sup>] é energia livre de superfície de um grupo metileno que possui o valor de 36,5 mJ/m<sup>2</sup> a 20°C, em que de forma a calcular para outras temperaturas temos a

expressão (28) (Chtourou et al., 1995; Mills et al., 2008; Rjiba et al., 2010; Rjiba et al., 2007; Santos e Guthrie, 2005):

$$\gamma_{CH_2} = 35,6 + 0,058(293 - T) \quad \left[\frac{mJ}{m^2}\right] \quad (28)$$

Das duas aproximações mencionadas, a mais utilizada recentemente é a de *Fowkes* por se mostrar mais útil e mais importante (Ashori et al., 2012; Cordeiro, Gouveia, Moraes, et al., 2011; Cordeiro, Ornelas, et al., 2011; Santos e Guthrie, 2005).

#### 1.2.1.4.2. Medição das propriedades ácido-base (AB)

Uma análise mais detalhada das interações ácido-base possibilita uma melhor compreensão da influência destas nas propriedades físico-químicas que um material apresenta (Cordeiro, Gouveia, e John, 2011; Cordeiro, Gouveia, Moraes, et al., 2011). Para analisar este tipo de interações utilizam-se provas de natureza polar, ao contrário da natureza das provas utilizadas para a determinação da componente dispersiva da energia de superfície do sólido. A polaridade de uma molécula refere-se às concentrações de cargas da nuvem electrónica em volta da molécula, em que nas moléculas polares há uma maior concentração de carga negativa numa parte e maior concentração de carga positiva noutro extremo. Esta polaridade é simbolizada e quantificada pelo momento dipolar, em que para as moléculas polares, o momento dipolar é diferente de zero. Estas provas polares tanto têm interações dispersivas como também interações específicas, mais concretamente interações ácido-base com a fase estacionária, daí serem utilizadas (Cordeiro, Gouveia, Moraes, et al., 2011). Como se pode observar na tabela 2, as provas polares mais utilizadas no teste IGC possuem características bem conhecidas e possuem determinado carácter de Lewis (ácido, básico ou anfotérico) (Gutmann, 1978; Santos e Guthrie, 2005):

Tabela 2: Propriedades das provas polares mais utilizadas em IGC<sup>a</sup>

Provas polares	a [Å <sup>2</sup> ]	( $\gamma_l^d$ ) <sup>0.5</sup> [mJ/m <sup>2</sup> ]	AN* [kJ/mol]	DN [kJ/mol]	Carácter
Triclorometano (TCM)	44.0	25.0	22.7	0	Ácido
Diclorometano (DCM)	31.5	27.6	16.4	0	Ácido
Acetona (Acet)	42.5	16.5	10.5	71.4	Anfotérico
Tetrahidrofurano (THF)	45.0	22.5	2.1	84.4	Básico
Acetato de etilo (ETA)	48.0	19.6	6.3	71.8	Anfotérico

<sup>a</sup>Onde a = área superficial das provas;  $\gamma_l^d$  é a componente dispersiva da tensão superficial do líquido; AN\*=número aceitador de electrões de *Gutmann*; DN=número dador de electrões de *Gutmann*.

É possível observar na molécula de triclorometano (TCM) que esta possui o elemento cloro com elevada electronegatividade, isto é, com elevada tendência para aceitar/atrain electrões de outra espécie. Os elementos mais electronegativos (e com maior tendência para ganhar electrões) encontram-se situados no canto superior da tabela periódica. Posto isto, é possível perceber-se que o TCM ao interagir com a superfície de uma amostra, se tiver elevado tempo de retenção, é porque a superfície da amostra é fortemente capaz de ceder electrões (base), uma vez que o TCM irá aceitá-los.

Quando se usam as provas polares existem as interacções ácido-base de Lewis, que se vêm juntar às outras interacções já existentes (dispersivas), como já mencionado (Cordeiro, Gouveia, Moraes, et al., 2011; Santos e Guthrie, 2005; H. Wang et al., 2008). Como consequência deste facto, haverá um desvio comportamental em relação à linha de referência dos *n*-alcanos (M. Belgacem et al., 1995; Rjiba et al., 2007). Neste caso também é possível determinar-se a energia livre de adsorção da prova ( $\Delta G_a$ ) sendo esta decomposta em duas componentes já referidas, a dispersiva e ácido-base:

$$\Delta G_a = \Delta G_a^d + \Delta G_a^{AB} \quad (29)$$

Onde  $\Delta G_a^{AB}$  é contribuição para a energia livre de adsorção das interacções ácido-base de Lewis quando a prova polar é injectada na coluna.

$$\Delta G_a^{AB} = \Delta G_a - \Delta G_a^d \quad (30)$$

Tendo em conta a equação (18) anteriormente definida, a equação livre de adsorção devido a interacções ácido-base pode ser determinada conforme se segue:

$$\Delta G_a^{AB} = -RT \ln(V_n) + RT \ln V_{n,ref}$$

$$-\Delta G_a^{AB} = RT \ln(V_n) - RT \ln V_{n,ref}$$

$$\boxed{-\Delta G_a^{AB} = RT \ln \frac{V_n}{V_{n,ref}^d}} \quad (31)$$

Onde  $V_{n,ref}$  é o volume de retenção obtido a partir da linha de referência dos *n*-alcanos no valor de  $(\gamma_l^d)^{0.5}$ , enquanto que  $V_n$  é o volume de retenção da prova polar.

Assim sendo, o valor da energia livre de adsorção por parte da componente ácido-base ( $-\Delta G_a^{AB}$ ) é simplesmente a distância vertical entre a energia livre de adsorção total da prova polar em relação à linha de referência dos *n*-alcanos com o mesmo valor na abcissa (Chtourou et al., 1995). Esta metodologia está representada na figura 14, onde se apresenta o tal desvio comportamental em relação à linha de referência já referido:

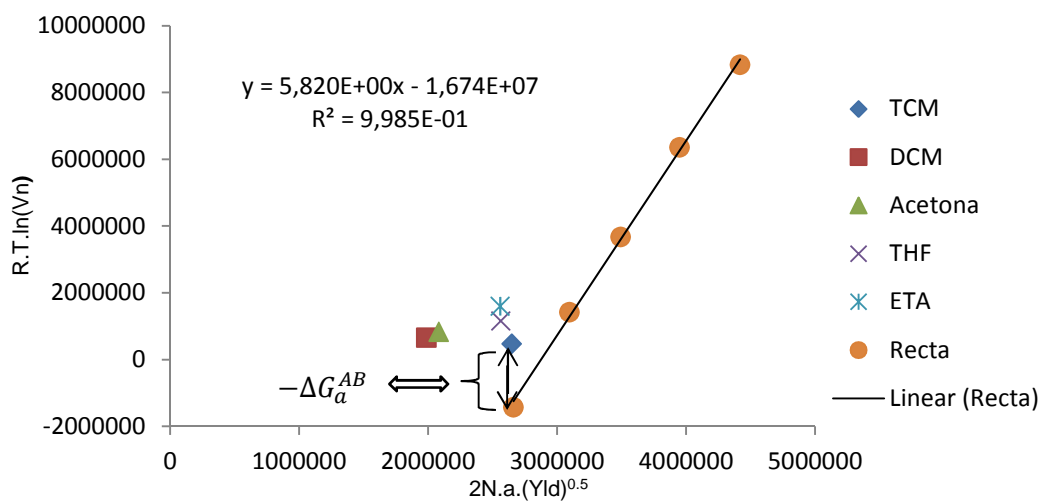


Figura 14: Determinação da energia livre de adsorção específica devido à componente ácido-base

As características ácido-base de Lewis da superfície de um material sólido podem ainda ser medidas através de:

- Constantes de acidez e basicidade ( $K_a, K_b$ )
- Trabalho de adesão ( $W^{AB}$ )

#### Constantes de acidez e basicidade

A diferentes temperaturas calcula-se a energia livre de adsorção devido à componente ácido-base ( $\Delta G_a^{AB}$ ) para uma dada prova. A entalpia de adsorção por parte das interações ácido-base ( $\Delta H_a^{AB}$ ), relaciona-se com  $\Delta G_a^{AB}$  através da equação de Gibbs (Mills et al., 2009; Rjiba et al., 2007):

$$\Delta G_a^{AB} = \Delta H_a^{AB} - T\Delta S_a^{AB} \quad (32)$$

Como se pode ver, a energia livre de adsorção relaciona-se, não só com a entalpia de adsorção, mas também com a entropia correspondente às interações ácido-base. Quanto maior a entalpia de adsorção, maior a interação entre a prova e a superfície da amostra (Gamelas et al, 2011). Dividindo pela temperatura, consegue-se obter a equação de uma recta, na qual se retira a entalpia de adsorção pelo declive e a partir do valor da ordenada na origem acha-se o valor da entropia de adsorção:

$$\boxed{\frac{\Delta G_a^{AB}}{T} = \frac{1}{T}\Delta H_a^{AB} - \Delta S_a^{AB}} \quad (33)$$

Utilizando a aproximação de *Gutmann*, em que este autor define os números dador e aceitador de electrões (DN e AN, respectivamente) característicos de cada prova polar, é possível determinar-se as constantes de acidez e basicidade de Lewis ( $K_a$  e  $K_b$ , respectivamente) de uma amostra através da expressão (34) (Cordeiro, Gouveia, Moraes, et al., 2011; Cordeiro, Ornelas, et al., 2011; Mills et al., 2008; Santos e Guthrie, 2005; H. Wang et al., 2008):

$$-\Delta H_a^{AB} = K_a DN + K_b AN \quad (34)$$

De ressaltar que *Gutmann* definiu DN como a entalpia molar resultante da mistura de uma base com um aceitador de referência (SbCl<sub>5</sub>) enquanto que AN é definido como o valor do desvio químico de RMN do átomo <sup>31</sup>P de Et<sub>3</sub>PO em solventes relativamente ao hexano. O valor de AN é arbitrário e pode ir desde zero (relativamente ao desvio químico de Et<sub>3</sub>PO em hexano) até 100 (desvio de Et<sub>3</sub>PO:SbCl<sub>5</sub> em dicloroetano) (Gutmann, 1978; Maia, 2000; Santos e Guthrie, 2005; Voelkel, 1996). Devido à incongruência de unidades entre AN e DN, uma nova sugestão nasceu dos autores *Fowkes and Riddle* (Riddle Jr e Fowkes, 1990). Estes sugerem assim um novo número aceitador designado por AN\* que pode ser obtido através de:

$$AN^* = 0.288(AN - AN^d) \quad (35)$$

Em que o termo AN<sup>d</sup> corresponde à contribuição dispersiva. Assim sendo, a equação final fica:

$$-\Delta H_a^{AB} = K_a DN + K_b AN^* \quad (36)$$

Ao transformar-se a equação (36), obtém-se uma equação de uma recta onde o declive e a ordenada na origem são, respectivamente, a constante de acidez e basicidade de Lewis, onde  $K_a$  expressa a acidez de uma superfície e  $K_b$  a basicidade (M. Belgacem et al., 1995; Cordeiro, Gouveia, Moraes, et al., 2011; Cordeiro, Ornelas, et al., 2011; Mills et al., 2008; Mills et al., 2009; Santos e Guthrie, 2005; B. Wang e Sain, 2007; H. Wang et al., 2008)

$$\boxed{\frac{-\Delta H_a^{AB}}{AN^*} = K_a \frac{DN}{AN^*} + K_b} \quad (37)$$

$$y = m x + b$$

Estas constantes  $K_a$  e  $K_b$  conseguem assim caracterizar a superfície das amostras, mais concretamente a habilidade que uma amostra tem para aceitar ou doar electrões, respectivamente, uma vez que um ácido de Lewis é simplesmente uma molécula que está incompleta electronicamente e que se pode ligar a outra espécie por aceitação de um par de electrões dessa última espécie, ao passo que uma base de Lewis é a espécie que doa um par de electrões a outra espécie diferente, conforme o que já foi anteriormente referido nas provas polares (Santos e Guthrie, 2005; Cordeiro, Ornelas, et al., 2011).

#### Trabalho de adesão

Outro método para aferir as características ácido-base é através da obtenção do trabalho de adesão ( $W^{AB}$ ) correspondente a estas interações entre a superfície do sólido e as provas. O trabalho de adesão pode ser obtido simplesmente através da energia livre de adsorção específica de forma semelhante à explicitada na equação (22), onde aqui se consideram as forças ácido-base (Gamelas et al., 2011; Shen et al., 1998):

$$\boxed{W^{AB} = \frac{-\Delta G_a^{AB}}{N_A \times a}} \Leftrightarrow W^{AB} = \frac{RT}{a \times N_A} \ln \left( \frac{V_n}{V_n^{ref}} \right) \quad (38)$$

É possível concluir que através deste parâmetro se tem um conhecimento sobre as características da superfície de um sólido, na medida em que se se obtiver um elevado valor de trabalho de adesão para uma dada prova básica, significa que a superfície do sólido tem natureza ácida, e vice-versa (Shen et al., 1998; Gamelas et al., 2012). Mais concretamente, por exemplo, se o trabalho de adesão for maior para a prova THF (básica, dadora de electrões) do que para a prova TCM (ácida, aceitadora de electrões), significa que a amostra em causa tem maior afinidade com uma prova básica, concluindo assim que a superfície da amostra tem um carácter predominantemente ácido (aceitador de electrões), com base no conceito ácido-base de Lewis (Duarte et al., 2012). As provas polares, uma delas básica e outra ácida, que normalmente se analisam no rácio dos trabalhos de adesão são THF/TCM, respectivamente. Para além destas, costumam ainda ser consideradas provas anfotéricas que têm características simultaneamente ácidas e básicas, tais como a acetona e o acetato de etilo. Um elevado trabalho de adesão com estas provas indica que a superfície do material é anfotérico.

Se se pretendesse analisar o grau de interacção que o material em estudo poderia ter na combinação com outro material de interesse, por exemplo, na formação de compósitos, isto é, para ver se a combinação de dois materiais diferentes iria resultar, poder-se-ia considerar o parâmetro de interacção específico (I). Mais concretamente este parâmetro mede a



compatibilidade entre a matriz base e o *filler* (carga) e assim quanto maior o seu valor, maior a compatibilidade entre o material em estudo com a matriz considerada (B. Wang e Sain, 2007). Uma forma de determinar este parâmetro de interacção é através da seguinte expressão (39):

$$I = K_a^f K_b^m + K_a^m K_b^f \quad (39)$$

Onde  $K_a$  e  $K_b$  são as constantes de acidez e basicidade;  $m$  é a matriz e  $f$  é o *filler*. No entanto, este parâmetro de compatibilidade é calculado com base em equações empíricas (Santos e Guthrie, 2005; Wang e Sain, 2007).

### 1.2.1.5. Estado de arte: Alguns estudos de materiais lenhinocelulósicos por IGC

Como já foi mencionado neste trabalho, a análise IGC é bastante importante para caracterizar as superfícies de uma enorme variedade de materiais. Há vários estudos registados na literatura que indicam que esta técnica é utilizada há já algum tempo e que recentemente também tem vindo a ser bastante abordada no estudo de materiais lenhinocelulósicos.

Um estudo IGC realizado sobre fibras de  $\alpha$ -celulose não-purificadas e fibras de  $\alpha$ -celulose purificadas através da extracção com acetona sujeitas a um tratamento com corona (com diferentes intensidades de corrente) permitiu a obtenção dos resultados da componente dispersiva da energia de superfície que se apresentam na tabela 3 (M. Belgacem et al., 1995):

Tabela 3: Resultados experimentais da componente dispersiva da energia de superfície para  $\alpha$ -celulose não-purificada e purificada (M. Belgacem et al., 1995)<sup>a</sup>

<i>Hardwood</i> $\alpha$ -Celulose	Corrente de corona [mA]			
	0	15	32	40
	Componente dispersiva [ $mJ/m^2$ ]			
Não-purificada	31.9	40.2	42.2	46.3
Purificada	47.4	44.2	45.2	46.3

<sup>a</sup>Medições a 40°C

Observa-se um aumento significativo da componente dispersiva da energia de superfície de uma fibra não-purificada para uma purificada com acetona, com uma corrente de corona igual a zero. Este aumento está de acordo com a remoção de componentes de baixo peso molecular, designadamente ácidos gordos, que possuem componente dispersiva relativamente baixa. Quanto à fibra de  $\alpha$ -celulose não-purificada observa-se um aumento da componente dispersiva com a corrente, relacionando-se este facto com a oxidação e remoção de impurezas à superfície da fibra devido ao tratamento eléctrico. Para a  $\alpha$ -celulose purificada observa-se tipicamente um decréscimo da componente dispersiva após o tratamento de corona, o que sugere uma ocorrência da degradação da fibra celulósica. É de realçar que para uma corrente de 40mA, para ambas as fibras, a componente dispersiva é igual, o que indica que poderá ter havido uma modificação semelhante na composição química da superfície da fibra.

Foi elaborado um outro estudo com o objectivo de caracterizar a superfície de outro tipo de materiais celulósicos, avaliando a componente dispersiva e as interacções ácido-base: pastas *kraft* de eucalipto branqueadas. Também aqui se considerou a influência de processos de extracção na superfície das pastas e também o efeito da reciclagem. Para a análise das



características ácidas da amostra utilizou-se o éter dietílico (prova básica), enquanto que para análise das características básicas da amostra utilizou-se o clorofórmio/triclorometano (prova ácida), determinando-se posteriormente os consequentes trabalhos de adesão de cada prova com a superfície da amostra. Os resultados obtidos no decorrer deste estudo encontram-se sumarizados na tabela 4 (Shen et al., 1998):

Tabela 4: Análise por IGC da superfície de diferentes pastas kraft de eucalipto (Shen et al., 1998)<sup>a</sup>

Pastas <i>Kraft</i> de eucalipto	Componente dispersiva [ $mJ/m^2$ ]	$W^{AB}$ (clorofórmio) [ $\frac{mJ}{m^2}$ ]	$W^{AB}$ (éter dietílico) [ $\frac{mJ}{m^2}$ ]
A. Branqueada (Referência)	38.4	2.4	11.2
B. Finos separados de A	34.7	6.9	0.3
C. Pasta A extraída com etanol/benzeno	42.8	11.3	23.4
D. Pasta A reciclada	33.7	1.6	3.7
E. Pasta D após extracção com etanol/tolueno	43.3	2.6	19.9

<sup>a</sup>Medições a 40°C

A partir da tabela 4 é de notar que a pasta de eucalipto branqueada (A) tem um carácter predominantemente ácido, pois o trabalho de adesão com o éter dietílico é muito superior ao com o triclorometano. Por outro lado, os finos apresentam um carácter predominantemente básico e têm uma componente dispersiva da energia livre de superfície menor que a pasta de referência. De referir também que a extracção com etanol-benzeno (pasta C) provoca um aumento da componente dispersiva assim como dos trabalhos de adesão quer com provas ácidas como básicas, uma vez que se removem os contaminantes de superfície. Se apenas existir uma única camada fina de lenhina e extractáveis na superfície das fibras haverá uma redução da energia de superfície destas (Shen et al., 1998). Os resultados também demonstram que há um aumento da hidrofobicidade da superfície nas fibras recicladas, havendo assim uma perda da polaridade da superfície após reciclagem. O efeito subsequente da extracção das fibras recicladas foi semelhante ao descrito para as fibras não recicladas.

Num outro estudo, pastas de eucalipto foram também analisadas onde se avaliou a influência que diferentes processos químicos poderiam ter nas propriedades ácido-base das pastas e na componente dispersiva da energia de superfície, utilizando para isso a técnica IGC. Uma das pastas de eucalipto foi obtida por tratamento *kraft*, enquanto que outra por acção de sulfito neutro e outra por processo soda a frio. Tratamentos químicos diferentes implicam que as pastas finais tenham conteúdos diferentes de lenhina e extractáveis, e por essa mesma razão foi estudada a influência que estas espécies poderiam ter nas propriedades de superfície. Posto isto, foram analisadas estas três pastas obtidas por processos diferentes, antes e depois de sofrerem processo de extracção com metanol. Relativamente à análise da componente dispersiva obtiveram-se valores na gama de 36.2-41.8  $mJ/m^2$  para pastas não-extraídas e de 50.7-62.2  $mJ/m^2$  para pastas extraídas (Shen e Parker, 1999). A componente dispersiva sofreu assim uma significativa subida após extracção, uma vez que se retiraram extractáveis e lenhina da superfície da pasta, visto estes últimos terem menor componente dispersiva.

Relativamente às características ácido-base foram obtidos os trabalhos de adesão com triclorometano (prova ácida) e éter dietílico (prova básica), assim como as constantes de acidez ( $K_a$ ) e basicidade ( $K_b$ ) que se apresentam na tabela 5.

Tabela 5: Características ácido-base para as diferentes pastas de eucalipto sujeitas a diferentes tratamentos (Shen e Parker, 1999)<sup>a</sup>

Amostras	$W^{AB}$ (clorofórmio)	$W^{AB}$ (éter dietílico)	$K_a$	$K_b$	$\frac{K_a}{K_b}$
	$[\frac{mJ}{m^2}]$	$[\frac{mJ}{m^2}]$			
Pasta <i>Kraft Globulus</i>	4.4	8.9	1.1	0.13	8.5
Pasta <i>Kraft G.</i> após extracção	9.9	24.6	1.98	0.1	19.8
Pasta sulfito neutro <i>G.</i>	11.1	10.9	0.7	0.74	0.95
Pasta sulfito neutro <i>G.</i> após extracção	15.3	26.0	1.79	0.77	2.3
Pasta soda frio	12.1	13	1.14	0.77	1.5
Pasta soda frio após extracção	13.7	19.7	1.49	0.53	2.8
Lenhina	10.4	12.7	0.66	0.65	1.01

<sup>a</sup>Medições a 37°C

Os resultados demonstraram uma vez mais um aumento das características ácido-base com a extracção. Além disso, as características ácidas aumentam mais que as básicas com a extracção, conforme se pode ver pela relação  $K_a/K_b$ . Este resultado pode ser explicado com base na remoção de extractáveis de superfície das fibras celulósicas, o que desbloqueia as moléculas de celulose, que são predominantemente ácidas. No entanto, como estas também têm sítios básicos, a característica básica de Lewis também aumenta, mas menos, com a extracção.

Num outro estudo foram também avaliadas as características de superfície de pastas *kraft* de eucalipto e *Sugar Maple* com índice *kappa* de aproximadamente 15, preparadas com prévia extracção com água quente. Faz-se notar que a extracção com água quente provoca uma diminuição significativa do conteúdo de hemiceluloses (a xilana baixa de 16% para aproximadamente 3%) nas pastas extraídas (Gamelas et al., 2012). Na tabela 6 mostram-se os resultados obtidos para a componente dispersiva da energia de superfície.

Tabela 6: Componente dispersiva para pastas *kraft* de eucalipto e *Sugar Maple* com índice  $k=15$  (Gamelas et al., 2012)<sup>a</sup>

Pastas $k \approx 15$	Tipo	Componente dispersiva ( $mJ/m^2$ )
Eucalipto	Controlo	30.8
	Extraída	34.9
<i>Sugar Maple</i>	Controlo	39.8
	Extraída	36.7

<sup>a</sup>Medições a 40°C

As diferenças obtidas nos valores de  $\gamma_s^d$  foram interpretados como devido a diferentes quantidades de extractáveis ou lenhina à superfície das pastas. Tipicamente, uma maior quantidade destes, conforme determinado por XPS, conduziu a menor valor de  $\gamma_s^d$ .

As características ácido-base foram também avaliadas com base no cálculo e comparação dos trabalhos de adesão entre as provas polares e a superfície das amostras, sendo que para as pastas de controlo e para as extraídas obteve-se um trabalho de adesão na seguinte ordem: acetona>ETA e THF>TCM, conforme ilustra a figura 15.

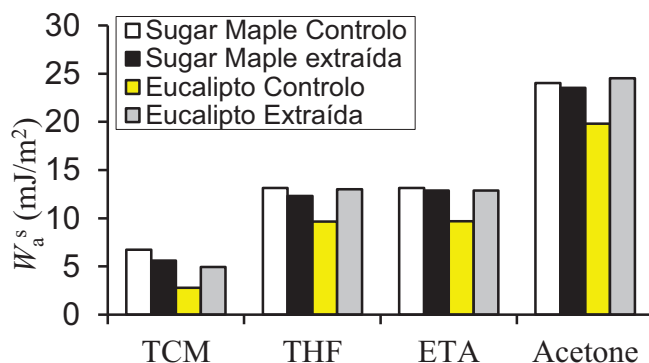


Figura 15: Trabalhos de adesão das diferentes pastas avaliadas (Gamelas et al., 2012)

Estes resultados indicam que a superfície das amostras tem elevada interação com provas anfotéricas (acetona), mas com carácter ácido mais acentuado devido à maior interação com o THF (prova básica) do que com o TCM (prova ácida). Este facto está de acordo com a presença de grupos OH na estrutura macromolecular da celulose e grupos COOH na xilana. Observando a figura 15 é de notar que os valores dos trabalhos de adesão da pasta *Sugar Maple* extraída são ligeiramente inferiores aos da *Sugar Maple* controlo. Uma vez que as hemiceluloses são mais polares que a celulose, este resultado não é totalmente inesperado na medida em que se removem grandemente as hemiceluloses durante a extração. O comportamento das pastas de eucalipto já se mostrou diferente. Nestas últimas, conseguiu-se remover lenhina ou extractáveis à superfície, conforme comprovado pela análise química à superfície das pastas, o que desbloqueou alguns sítios activos, maioritariamente das cadeias de celulose, deixando assim disponibilidade para formar ligações ácido-base com as provas polares.

Recentemente alguns autores estudaram o efeito da extração com água quente nas propriedades de superfície da madeira originária da espécie *Acer Rubrum*, mais conhecida por *Red Maple* (Mills et al., 2009). Determinaram a componente dispersiva da energia de superfície, assim como as propriedades ácido-base dos materiais em estudo através do cálculo das constantes de acidez e basicidade. Os resultados mais relevantes apresentam-se na tabela 7.

Tabela 7: Resultados da componente dispersiva e constantes de Lewis para madeiras do tipo *Red Maple* (Mills et al., 2009)

Amostras	Componente dispersiva ( $mJ/m^2$ ) <sup>a</sup>	$K_a$	$K_b$
<i>Red Maple</i> antes da extração	36.3	0.19	0.92
<i>Red Maple</i> depois da extração	38.3	0.15	1.17

<sup>a</sup>Medições a 40°C

Conforme se pode ver,  $\gamma_s^d$  aumentou para a madeira extraída com água quente, de acordo com a remoção de componentes de baixo peso molecular. No que diz respeito às constantes ácido-base, o valor de  $K_b$  aumentou com a extração mas não o de  $K_a$ . Não foi dada nenhuma explicação clara para estes resultados.

O efeito da refinação nas propriedades de superfície de pastas branqueadas foi avaliado por IGC (Carvalho et al., 2005). Os resultados apresentam-se na tabela 8.

Tabela 8: Resultados da análise das características de superfície de pastas eucalipto branqueadas (M. Carvalho et al., 2005)

<b>Amostras</b>	<b>Componente dispersiva (<math>mJ/m^2</math>)</b>	<b><math>W^{AB}</math>(THF/TCM)</b>	<b><math>\frac{K_a}{K_b}</math></b>	<b><math>\frac{\Delta H^s(THF)}{\Delta H^s(TCM)}</math></b>
Pasta branqueada de eucalipto antes refinação	45.0	8.7	2.0	17.5
Pasta depois da refinação	48.2	11.4	3.1	21.6

Estes resultados mostram que a refinação da pasta provoca um aumento da componente dispersiva. As características ácido-base também são reforçadas com a refinação e o carácter ácido aumenta mais que o básico. Estes resultados foram verificados recentemente para pastas softwood (Gamelas, 2011).

O ponto alvo do trabalho que a seguir se apresenta é então a análise de materiais lenhinocelulósicos, nomeadamente pastas celulósicas provenientes de madeiras diferentes e com características diferentes, caracterizando a sua energia de superfície, determinando para isso a sua componente dispersiva e estudando as interações ácido-base. Após o conhecimento das características de cada amostra fica a perceber-se melhor as propriedades que estes materiais possam apresentar e ainda é mais previsível que a combinação destes materiais com outros seja bem sucedida.



## II. Metodologia Experimental

### II.1. Materiais e equipamento utilizados

#### II.1.1. Pastas

As pastas estudadas por cromatografia gasosa de fase inversa encontram-se apresentadas na tabela 9. Todas as pastas referidas foram obtidas por cozimento *kraft*. Para além disso, só algumas das pastas foram ainda sujeitas a uma prévia extracção da madeira com água quente.

Tabela 9: Pastas sujeitas a análise IGC

<b>Pastas Sugar Maple (SM)</b>	
Controlo; k=24.8	k≈25
Extraída; k=27	
Controlo; k=34.4	k≈35
Extraída; k=33	
<b>Pastas Eucalipto</b>	
Controlo; k=27.3	k≈25
Extraída; k=26.3	
Controlo; k=36.4	k≈35
Extraída; k=36.5	

A extracção e o cozimento foram levados a cabo num digestor laboratorial de 4.5L, com um rácio líquido:madeira de 4:1, a 160°C. O tempo da rampa de aquecimento (até atingir 160°C) foi de 30 minutos para a extracção, e o tempo da extracção em si foi de 120 minutos. Por sua vez para o cozimento, o tempo da rampa de aquecimento foi de 60 minutos e o factor-H foi escolhido para atingir índices *kappa* de aproximadamente 25 e 35, como se observa na tabela 9. O cozimento das pastas extraídas foi realizada logo depois da extracção com água quente, enquanto que as pastas controlo obtidas não sofreram este processo de extracção, sofrendo logo o cozimento *kraft*.

Pretende-se observar os efeitos que o processo de extracção tem sob estas pastas, pois influenciará na composição química da fibra e, portanto, influenciará nas características de superfície destas. Para isso, utilizou-se a técnica IGC realizada a uma única temperatura de análise, sendo esta de 40°C.

#### II.1.2. Equipamento IGC

Relativamente à técnica IGC em si, foi utilizado o equipamento DANI GC 1000, representado na imagem 16, o qual está equipado com o detector de ionização de chama (FID).



Figura 16: Equipamento IGC usado para as análises

O detector FID fornece os tempos de retenção das várias provas, uma vez que no final da coluna onde a amostra está empacotada, os gases passarão por uma chama de hidrogénio/ar, em que o hidrogénio é o gás inflamável e o ar serve de suporte à combustão. Assim, a amostra irá sofrer uma decomposição química a alta temperatura (temperatura do detector é de 200°C), em que as substâncias decompostas libertam espécies carregadas produzindo uma corrente eléctrica. O colector mede essa corrente, proporcional aos iões formados, fornecendo uma leitura rápida e precisa.

### II.1.3. Provas de IGC

Para a caracterização da superfície das pastas em análise é preciso proceder-se à injeção de provas tanto apolares como polares, sendo que as provas apolares utilizadas na realização desta experiência laboratorial foram os *n*-alcanos designadamente o hexano, heptano, octano, nonano e decano, ao passo que as provas polares injectadas neste teste foram o triclorometano, diclorometano, acetona, tetrahydrofurano e acetato de etilo.

## II.2. Procedimento experimental

O procedimento experimental em que se baseia a técnica de IGC pode ser dividido em quatro etapas principais, sendo elas as seguintes:

1. Empacotamento da amostra
2. Condicionamento da amostra
3. Ajuste de caudais
4. Análise da amostra

### 1. Empacotamento da amostra

Relativamente a esta etapa, é essencial referir que a amostra necessita de ser bem empacotada na coluna, tentando que não haja espaços vazios dentro do tubo onde vai ser colocada a amostra que possam vir posteriormente a influenciar a análise. Esta etapa, por sua vez, pode ser dividida numa série de passos que estão seguidamente nomeados:

- Lavar os tubos/colunas com acetona para remover sujidade e posteriormente secá-los.
- Tapar um dos lados do tubo com lã de vidro e pesá-lo.

- Empacotar a amostra no tubo, sob acção de vácuo, como está representado na figura 17.



Figura 17: Empacotamento da amostra

- Quando a amostra preencher completamente o tubo, colocar a lã de vidro para tapar a saída, e pesar novamente a coluna.
- Calcular a massa de amostra empacotada da seguinte forma:

$$m_{amostra} = m_{coluna\ cheia} - m_{coluna\ vazia}$$

Para uma coluna de 0.5 mm de comprimento e diâmetro interno de 0.4 cm a massa de pasta *kraft* empacotada deve ser de aproximadamente 1.5-2.0 gramas (Cordeiro, Gouveia, Moraes, et al., 2011; Cordeiro, Ornelas, et al., 2011; Gamelas et al., 2011).

Quanto às pastas *Sugar Maple* a massa de amostra empacotada conseguiu-se manter na gama anteriormente referida, como se pode observar pela tabela 10:

Tabela 10: Massa empacotada das diferentes pastas *Sugar Maple*

Índice <i>kappa</i>	Pastas <i>Sugar Maple</i> (SM)	Massa de pasta empacotada (g)
25	Controlo	1.599
	Extraída	1.448
35	Controlo	1.817
	Extraída	1.420

Relativamente às pastas de eucalipto o mesmo já não se pode afirmar, uma vez que as quantidades empacotadas se encontram um pouco mais abaixo da gama normal para pastas celulósicas, como se observa pela tabela 11:



Tabela 11: Massa empacotada das diferentes pastas de eucalipto

<b>Índice kappa</b>	<b>Pastas de Eucalipto</b>	<b>Massa de pasta empacotada (g)</b>
25	Controlo	1.623
	Extraída	1.339
35	Controlo	1.334
	Extraída	1.441

É importante perceber que o facto de se conseguir empacotar diferentes quantidades de amostra pode estar relacionado com o tamanho de partículas de pasta, pois se forem maiores, em princípio, conseguir-se-á empacotar menos quantidade, e também pode ser relacionado com a porosidade, se as pastas forem mais porosas também à partida não se irá conseguir empacotar tanta quantidade.

- Após isto, dobrar-se o tubo em forma de “U” de forma a adaptar este à geometria do injector e do detector do equipamento IGC. Este é colocado no equipamento conforme representado na figura 18.



Figura 18: Coluna empacotada dentro do equipamento IGC

## 2. Condicionamento

Após a montagem da coluna dentro do equipamento, procede-se ao condicionamento da amostra durante uma noite à temperatura de 105°C sob uma atmosfera de hélio com pressão de 0.05 bar. Os caudais de gases associados ao detector, como o hidrogénio e ar têm que estar a uma pressão de 0 bar. O objectivo deste condicionamento com uma corrente de hélio pela coluna, é promover o arraste de qualquer tipo de impurezas, do tipo volátil, como moléculas de água adsorvidas à superfície da amostra, a presença das quais poderia afectar o tempo de retenção das provas (Duarte et al., 2012; Gamelas et al., 2011; B. Wang e Sain, 2007). Daí este condicionamento ser feito antes de qualquer tipo de análise, ou seja, antes de se começar a injectar as provas.

### 3. Ajuste de caudais

Após o condicionamento, há que seguir para a terceira etapa, onde nesta se faz um ajuste de caudais do gás de arraste (hélio) para ver qual será o melhor caudal deste para se realizar a análise. O melhor caudal deste gás assegurará que nem processos de absorção ou difusão das provas ocorrerão dentro da coluna (Duarte et al., 2012). Para isto, procede-se a uma mudança de temperatura do forno para 40°C, pois foi esta a temperatura escolhida para realizar a análise das amostras em causa, enquanto que a temperatura do injetor e detector colocam-se em 180°C e 200°C, respectivamente. Posteriormente, para cada pressão de hélio que se for arbitrando (normalmente arbitram-se três pressões), mede-se o caudal correspondente de hélio com um caudalímetro, desligam-se os gases do detector e determinam-se os tempos de retenção do metano e *n*-octano. O caudal de hélio melhor e o escolhido será aquele em que se verifique que o tempo de retenção do *n*-octano se situe tipicamente entre 0.6-0.8. Este valor é simplesmente uma gama escolhida empiricamente, na medida em que o tempo de retenção do *n*-octano não pode ser muito baixo porque senão as provas saíam num instante, ao passo que se o tempo de retenção deste gás fosse muito elevado, as restantes provas injectadas demorariam imenso tempo a sair. Por esta razão, arbitra-se esta gama para a escolha do melhor caudal de hélio a operar.

Na tabela 12 e 13 estão os diferentes caudais e pressões de hélio que se escolheram para realizar o teste cromatográfico de fase inversa para as pastas *Sugar Maple* e eucalipto respectivamente, com índice *kappa* de 25 e 35:

Tabela 12: Resultados experimentais resultantes do ajuste de caudais para *Sugar Maple*

<b>Índice <i>kappa</i></b>	<b>Pastas <i>Sugar Maple</i> (SM)</b>	<b>Pressão de He utilizada (bar)</b>	<b>Caudal de He correspondente (F) (mL/min)</b>
25	Controlo	0.13	15.4
	Extraída	0.3	15.1
35	Controlo	0.25	15.3
	Extraída	0.25	14.4

Tabela 13: Resultados experimentais resultantes do ajuste de caudais para pastas de eucalipto

<b>Índice <i>kappa</i></b>	<b>Pastas de Eucalipto</b>	<b>Pressão de He utilizada (bar)</b>	<b>Caudal de He correspondente (F) (mL/min)</b>
25	Controlo	0.2	15.5
	Extraída	0.15	13.5
35	Controlo	0.12	13.1
	Extraída	0.2	14.8

### 4. Análise da amostra

Após conhecimento do caudal de hélio mais adequado para se poder operar, procede-se então à análise propriamente dita. Para a análise, é necessário que se mantenha a temperatura do forno a 40°C, como já estava anteriormente programado para o ajuste de caudais, porque foi

esta a temperatura seleccionada para a realização deste trabalho, assim como também é preciso ter a temperatura do injector e detector a 180°C e 200°C, respectivamente (valores de referência para este tipo de análise). O caudal de hélio a operar será seleccionado no ajuste de caudais, enquanto que o caudal de hidrogénio é 0.9 bar e o do ar 1.05 bar (valores de referência). De seguida, liga-se o detector FID que fornecerá os variados tempos de retenção por detecção dos sinais eléctricos devido à formação de iões durante a queima dos eluatos numa chama de ar e hidrogénio. Assim sendo, na tabela 14 sumarizam-se as condições de operação na análise IGC.

Tabela 14: Condições de operação na análise IGC

<b>Pârametros</b>	<b>Valores</b>
$T_{\text{forno}}/T_{\text{análise}}$	40°C
$T_{\text{injector}}$	180°C
$T_{\text{detector}}$	200°C
$P_{\text{H}_2}$	0.9bar
$P_{\text{ar}}$	1.05bar
$P_{\text{He}}$	Valor seleccionado no ajuste de caudais

Após se estabelecerem todas as condições necessárias, prossegue-se com a injeção das provas utilizando para isso uma seringa de 1.0  $\mu\text{L}$  (figura 19). As quantidades de gás injectadas foram sempre muito baixas, garantindo assim que o teste ocorre sob diluição infinita. O metano foi o primeiro gás a ser injectado, seguindo-se das provas apolares C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> e C<sub>10</sub> e das provas polares (TCM, DCM, THF, ETA e acetona).



Figura 19: Seringa para injeção das provas

Foram feitas três injeções por cada prova garantindo que o coeficiente de variação das três medições do tempo de retenção era inferior a 3% (Ashori et al., 2012; Cordeiro, Gouveia, Moraes, et al., 2011; Cordeiro, Ornelas, et al., 2011; Gamelas et al., 2011). O tempo “morto” de retenção da coluna  $t_0$  foi medido por injeção do metano. Algumas das provas polares apresentaram cromatogramas com “cauda” na região à direita do máximo do pico, ou seja, não completamente simétricos, que pode ser devido à existência de uma superfície muito heterogénea (Carvalho et al., 2005). Para estas provas o tempo de retenção foi re-avaliado introduzindo o método de *Conder and Young* referido na Introdução deste trabalho.

### III. Resultados e Discussão

Como o objectivo do trabalho é analisar a influência do processo de extracção nas propriedades de superfície das pastas, comparam-se os resultados obtidos para a pasta extraída relativamente aos da pasta de controlo, para o mesmo índice *kappa*. Podem considerar-se dois níveis *kappa* diferentes neste trabalho laboratorial: um índice *kappa* de aproximadamente 25 e um índice um pouco mais elevado, de cerca de 35, como por certo se pode observar na tabela 9.

As composições químicas tanto das amostras *Sugar Maple* como das amostras de eucalipto estão representadas nas tabelas 15 e 16, respectivamente, onde é importante afirmar que as quantidades mencionadas se referem ao *bulk* e não à superfície das pastas, logo não se podem prever relações directas entre os resultados obtidos de IGC e estas composições, visto que os parâmetros analisados por IGC se referem à superfície e não ao *bulk*.

Tabela 15: Composição química do *bulk* das pastas *Sugar Maple*

Índice <i>kappa</i>	Pastas <i>Sugar Maple</i> (SM)	Polímeros (%)			
		Celulose	Xilana	Outras hemiceluloses	Lenhina
25	Controlo	70.7	15.9	1.2	3.7
	Extraída	86.5	4.5	0.6	4.1
35	Controlo	71.7	15.2	1.0	5.2
	Extraída	85.8	4.2	0.4	4.9

Tabela 16: Composição química do *bulk* das pastas de eucalipto

Índice <i>kappa</i>	Pastas de Eucalipto	Polímeros (%)			
		Celulose	Xilana	Outras hemiceluloses	Lenhina
25	Controlo	73.0	16.2	0.2	4.1
	Extraída	87.0	2.7	0.5	3.9
35	Controlo	73.6	16.6	0.4	5.5
	Extraída	85.1	2.9	0.3	5.5

Apresentam-se aqui as composições das pastas com o objectivo de se ter uma ideia do que acontece à composição química das amostras com o tratamento preliminar de extracção. Como se pode constatar pelos resultados, há uma diminuição significativa do conteúdo de hemiceluloses e um aumento consequente da celulose para as pastas extraídas relativamente às de controlo.

### III.1. Pastas *Sugar Maple*

#### III.1.1. Componente dispersiva da energia de superfície

Para se determinarem as componentes dispersivas, injectaram-se as provas apolares (*n*-alcanos) para interagirem com a superfície das pastas, tendo como garantido, teoricamente, que ocorrem essencialmente forças intermoleculares de dispersão de London. Na figura 20, representam-se os respectivos tempos de retenção para as várias pastas celulósicas *Sugar Maple*. É de verificar que quanto maior o número de carbonos e maior o tamanho e peso molecular da prova, mais tempo a prova fica retida na coluna, o que dá uma indicação de que há uma maior interacção entre a prova e a amostra, independentemente do índice *kappa* em questão (Gamelas, 2011; Moutinho, 2009). Este facto pode ser explicado tendo em conta que as forças de London se tornam mais intensas com o tamanho da nuvem electrónica. Os valores numéricos dos tempos de retenção de cada prova apolar e os respectivos desvios padrão nas pastas *Sugar Maple* podem ser encontrados no anexo I. De referir que os coeficientes de variação dos *n*-alcanos foram sempre inferiores a 3%.

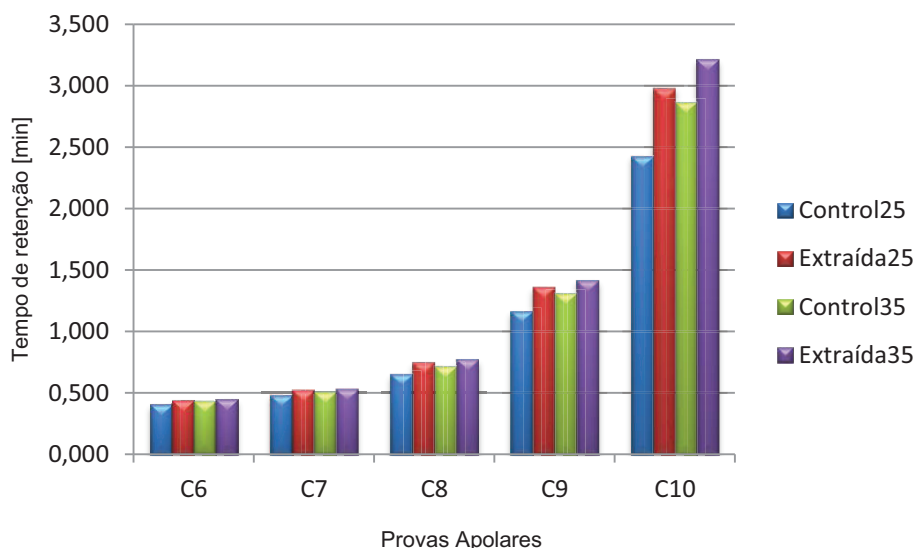


Figura 20: Tempos de retenção dos *n*-alcanos para as várias pastas SM

De seguida, com base no método de *Fowkes* já descrito na Introdução, determinou-se a componente dispersiva da energia de superfície para cada pasta analisada. Para efeitos de estudo, nesta fase é possível compararem-se as diferenças entre a componente dispersiva de uma pasta extraída e a de uma pasta de controlo, com índice *kappa* semelhante, analisando desta forma as consequências do processo de extracção com água quente na superfície das fibras lenhinocelulósicas.

##### III.1.1.1. Índice *kappa* de 25

É possível verificar pelo gráfico seguinte (figura 21) que ao utilizarem-se os *n*-alcanos como provas apolares para se determinar a componente dispersiva se consegue obter uma excelente correlação linear entre  $(RT \ln V_n)$  e  $(2 \times N_A \times a \times \gamma_s^{d^{0.5}})$ , em que a linha representada no gráfico é a designada linha de referência dos *n*-alcanos. Como já dito anteriormente, quanto

maior for o declive desta recta, maior é o valor da componente dispersiva e, por isso, maior é o carácter apolar da superfície da amostra. Posto isto, conclui-se então que a componente dispersiva da pasta *Sugar Maple* extraída é ligeiramente superior à da pasta de controlo. Os valores numéricos são apresentados na tabela 17.

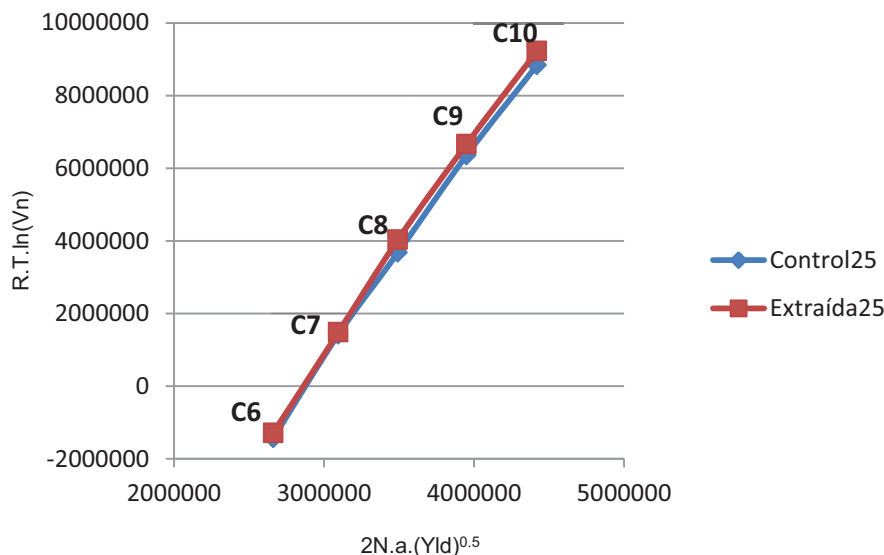


Figura 21: Linhas de referência dos *n*-alcenos para as pastas SM com índice *kappa* 25

Tabela 17: Componentes dispersivas das pastas SM com índice *kappa* 25<sup>a</sup>

Índice <i>kappa</i>	Pastas <i>Sugar Maple</i> (SM)	Componente dispersiva (mJ/m <sup>2</sup> )
25	Controlo	33.9
	Extraída	35.8

<sup>a</sup>Medições a 40°C

Tendo em conta resultados recentemente publicados para pastas *Sugar Maple* com índice *kappa* de aproximadamente 15 (Gamelas et al., 2012), o aumento de  $\gamma_s^d$  com extracção pode ser atribuído provavelmente a uma diminuição da quantidade de lenhina ou extractáveis à superfície das pastas, uma vez que estes últimos componentes evidenciam um  $\gamma_s^d$  mais baixo que a celulose. No entanto, para inferir da quantidade relativa de lenhina/extractáveis *versus* celulose/hemiceluloses na superfície das pastas aqui estudadas, teria que ser realizada uma análise à composição química das pastas à superfície, por exemplo, por XPS. Porém, e ainda assim, ao removerem-se os contaminantes de superfície pode afirmar-se que há mais sítios activos disponíveis para formarem ligações com outros compostos por forças de London. É ainda de referir que estes valores se encontram um pouco abaixo da componente dispersiva de pastas *Sugar Maple* com índice *kappa* 15 (Gamelas et al., 2012), o que está em concordância com o esperado. Isto porque, as pastas com maior índice *kappa* possuem, à partida, maior conteúdo de lenhina. Se estas possuem maior conteúdo de lenhina, e sabendo que a componente dispersiva da lenhina é menor que a da celulose, então é natural que as pastas com maior índice *kappa* tenham uma componente dispersiva menor.

### III.1.1.2. Índice kappa de 35

Para as pastas *Sugar Maple* com índice kappa 35 também se verifica o mesmo que para as pastas com índice kappa inferior. O valor de  $\gamma_s^d$  da pasta extraída é ligeiramente superior ao valor de  $\gamma_s^d$  da pasta que não sofreu o processo de extracção, como se pode comprovar pela figura 22 e tabela 18. Estes resultados podem ser interpretados de forma análoga à referida para as pastas de kappa 25.

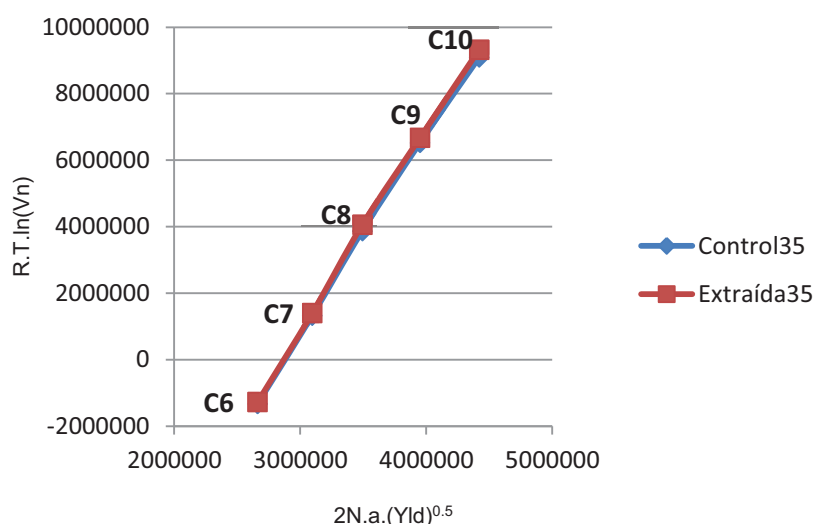


Figura 22: Linhas de referências dos *n*-alcenos para as pastas SM com índice kappa 35

Tabela 18: Componentes dispersivas das pastas SM com índice kappa 35<sup>a</sup>

Índice kappa	Pastas <i>Sugar Maple</i> (SM)	Componente dispersiva (mJ/m <sup>2</sup> )
35	Controlo	35.4
	Extraída	36.6

<sup>a</sup>Medições a 40°C

É ainda de realçar que as componentes dispersivas das pastas *Sugar Maple* com índice kappa 25 e 35 deram valores um pouco mais baixos do que os das pastas com índice kappa 15 (Gamelas et al., 2012). Ou seja, obtiveram-se valores na gama de 33.9-36.6 mJ/m<sup>2</sup> neste trabalho *versus* 36.7-39.8 mJ/m<sup>2</sup>. Este facto está de acordo com o maior conteúdo de lenhina das pastas de kappa 25 e 35 *versus* kappa 15.

No entanto, as componentes dispersivas encontram-se dentro dos valores conhecidos de estudos anteriormente realizados para pastas celulósicas, a uma temperatura de 40°C (Shen e Parker, 1999; Mills et al., 2009).

### III.1.2. Características ácido-base

Para a análise das propriedades ácido-base das pastas procedeu-se à injeção das várias provas polares garantindo assim que forças intermoleculares ácido-base se vêm juntar às forças de dispersão. Ao passo que na injeção das provas apolares, os gráficos se apresentavam simétricos, no caso de provas polares estes já se mostram assimétricos, tendo sido então



utilizado o método de *Conder and Young* para correcção dos tempos de retenção. Da mesma forma que se procedeu para a componente dispersiva, aqui também foi construído o gráfico com os tempos de retenção das provas polares nas diferentes pastas, conforme ilustra a figura 23, para uma melhor análise destes. Os tempos de retenção das provas polares e os respectivos desvios padrão encontram-se em anexo I.

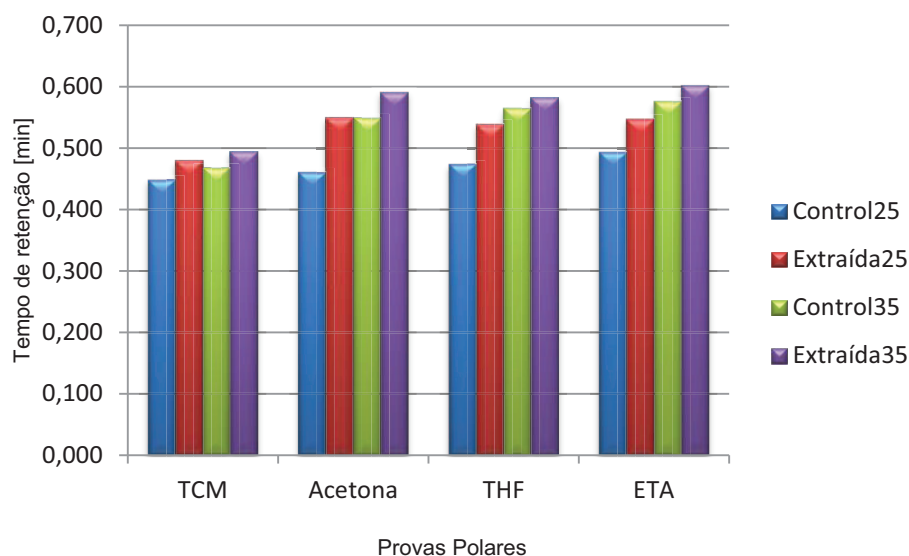


Figura 23: Tempo de retenção das provas polares para as várias pastas SM

É de verificar a ausência do diclorometano na figura 23, na medida em que para finalidades de análise e comparação de resultados não irá aqui ser abordado. Este facto pode ser justificado tendo por base que as provas ácidas que se utilizam no teste IGC são o DCM e o TCM, mas pela tabela 2 é possível verificar que o número de aceitador de electrões é muito maior para o TCM. Ou seja, o TCM é uma prova muito mais ácida do que o DCM, e para efeitos de estudo e comparação entre pastas só se terá em conta um único ácido de Lewis, neste caso o ácido mais forte - o triclorometano, para analisar a característica ácido-base da superfície das pastas.

Como se comprova pela figura 23 para pastas com índice *kappa* de 25 os tempos de retenção aumentam para provas anfotéricas (acetona e ETA) e básicas (THF), podendo desde já prever-se uma maior afinidade e trabalhos de adesão das pastas para com estas provas. No entanto, este facto é mais realçado quando se utilizam as pastas com índice *kappa* superior, onde é de notar a grande diferença entre os tempos de retenção para provas ácidas (TCM, com menores tempos de retenção) e básicas (THF, com maiores tempos de retenção).

Com base na metodologia já apresentada na Introdução deste trabalho é possível calcular os parâmetros da energia livre de adsorção e trabalhos de adesão devidos apenas a interações específicas, designadamente ácido-base. Os resultados de  $\Delta G_a^{AB}$  são apresentados na tabela 19 para as diferentes pastas *Sugar Maple*.



Tabela 19: Energias livres de adsorção por parte da componente ácido-base para as pastas SM<sup>a</sup>

Provas Polares	Índice $kappa = 25$		Índice $kappa = 35$	
	$-\Delta G_a^{AB} (10^{-6})$ [kJ/mol]		$-\Delta G_a^{AB} (10^{-6})$ [kJ/mol]	
	Controlo	Extraída	Controlo	Extraída
TCM	1.8	1.6	1.5	1.8
Acetona	5.4	6.5	6.7	7.0
THF	3.0	3.4	4.1	4.0
ETA	3.4	3.6	4.3	4.3

<sup>a</sup>Medições a 40°C

Pelos resultados da tabela 19 é de verificar que, para quase todas as provas e pastas, as energias livres de adsorção devido à componente ácido-base não são muito diferentes quando se caminha de uma pasta de controlo para uma extraída. Desde logo também é determinante verificar que as maiores energias livres de adsorção se sentem para a acetona que é uma prova anfotérica, daí se obter uma antevisão do carácter anfotérico da superfície das pastas em análise. Para o acetato de etilo e o THF obtiveram-se valores de  $\Delta G_a^{AB}$  da mesma ordem de grandeza para o mesmo k.

Através do cálculo dos trabalhos de adesão das várias provas polares com cada amostra estudada, pode-se comprovar o carácter ácido-base da superfície das pastas. Os resultados apresentam-se na tabela 20.

Tabela 20: Trabalhos de adesão para as pastas SM

Provas Polares	Índice $kappa = 25$		Índice $kappa = 35$	
	$W^{AB} [\frac{mJ}{m^2}]$		$W^{AB} [\frac{mJ}{m^2}]$	
	Controlo	Extraída	Controlo	Extraída
TCM	6.7	5.9	5.8	6.6
Acetona	21.2	25.4	26.1	27.4
THF	10.9	12.7	15.0	14.6
ETA	11.9	12.5	14.7	14.8

É de notar pela tabela 20 que para ambos os índices  $kappa$  em questão, quer para a pasta de controlo como para a extraída, os trabalhos de adesão se mostraram mais elevados para a acetona do que para o acetato de etilo (acetona>ETA), e ainda se demonstraram também mais elevados para o tetrahydrofurano do que para o triclorometano (THF>TCM). Este facto confirma uma maior tendência e afinidade por parte da superfície das pastas para provas anfotéricas (acetona), com ligeira inclinação para serem mais acídicas do que básicas, visto a sua elevada afinidade com provas básicas (THF).

O carácter ácido das pastas pode ainda ser avaliado através da razão entre o trabalho de adesão do tetrahydrofurano (básico) e o do triclorometano (ácido), conforme está na tabela 21.

Tabela 21: Rácios dos trabalhos de adesão para pastas SM índice 25 e 35<sup>a</sup>

<b>Índice <i>kappa</i></b>	<b>Pastas <i>Sugar Maple</i> (SM)</b>	<b><math>W^{AB}</math> (THF/TCM)</b>
25	Controlo	1.6
	Extraída	2.2
35	Controlo	2.6
	Extraída	2.2

<sup>a</sup>Medições a 40°C

Os resultados indicam que para pastas de *kappa* 25 há um aumento de sítios ácidos de Lewis relativamente a sítios básicos de Lewis, com a prévia extracção com água quente. Este resultado não seria expectável uma vez que o aumento de sítios activos para formar “ligações ácidas” pode eventualmente advir do aumento da acessibilidade de grupos OH e COOH. Estes grupos conferem um carácter predominantemente ácido às pastas e estão mais presentes na glucuronoxilana (figura 1) que se demonstra com carácter mais ácido do que propriamente a celulose que também possui estes grupos (figura 2) (Duarte et al., 2012; Gamelas et al., 2012; B. Wang e Sain, 2007). Porém, conforme evidenciado na tabela 15, durante a extracção estas xilanas são removidas em grande quantidade, perdendo-se assim parcialmente grupos ácidos para formarem ligações com provas básicas. Apesar de tudo o que foi referido, uma justificação para o aumento do rácio  $W^{AB}$  (THF/TCM) pode advir da maior disponibilidade de celulosas após extracção para interacção com as provas polares, o que faz com que existam mais pontos passíveis de formar “ligações ácidas”, visto também existirem os grupos OH que têm elevada afinidade com prova básica.

Por outro lado, para pastas de *kappa* 35, de acordo com o cálculo da razão  $W^{AB}$  (THF)/ $W^{AB}$ (TCM) (tabela 21) verifica-se que a acidez aumenta menos que a basicidade da pasta de controlo para a pasta extraída. Isto está de acordo com o esperado da remoção das glucuronoxilanas, possuidoras dos grupos OH e COOH, como já mencionado, grupos estes capazes de formar ligações ácido-base com grupos básicos. Assim sendo, se se removem estes grupos pertencentes às hemiceluloses é natural que haja menos pontos passíveis de formar ligações com a prova básica, resultando numa diminuição do rácio.

## III.2. Pastas de Eucalipto

### III.2.1. Componente dispersiva da energia de superfície

A componente dispersiva da energia de superfície das pastas de eucalipto foi determinada pelo método de *Fowkes*, utilizando os tempos de retenção obtidos para os *n*-alcanos, que se apresentam na figura 24. Os valores numéricos dos tempos de retenção e os respectivos desvios padrão estão no anexo I. Nestas pastas, tal como acontecia nas pastas *Sugar Maple*, como se comprova pelo gráfico da figura 24, quanto maior o peso e tamanho molecular do alcano em causa, maior o tempo de retenção da prova dentro da coluna, independentemente do índice *kappa* em questão, uma vez que as forças intermoleculares se intensificam com o aumento da nuvem electrónica como já mencionado.

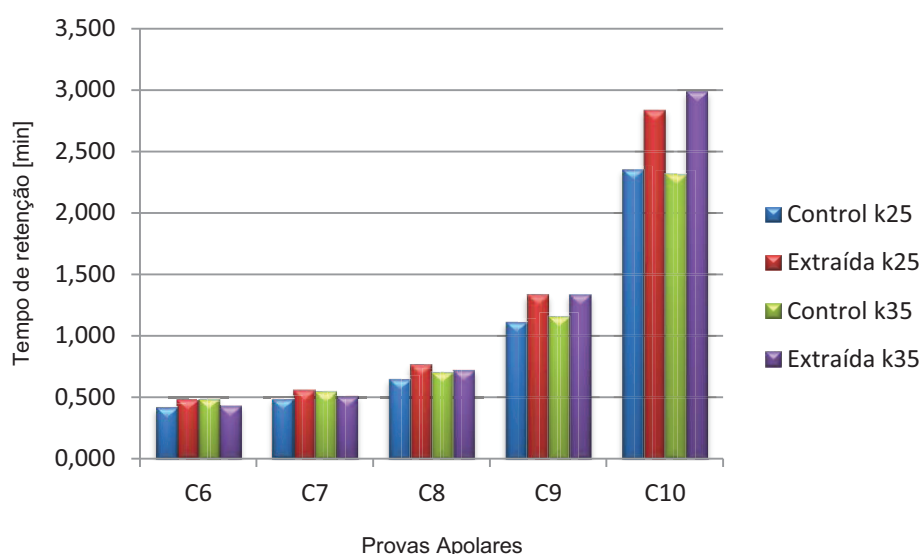


Figura 24: Tempos de retenção dos *n*-alcanos para as várias pastas de eucalipto

#### III.2.1.1. Índice kappa de 25

Na figura 25 são apresentados os gráficos de  $(RT \ln V_n)$  versus  $(2 \times N_A \times a \times \gamma_s^{a,0.5})$  para as duas pastas de eucalipto de índice *kappa* 25, com o correspondente ajustamento linear. É de notar que as componentes dispersivas da pasta de controlo e da pasta extraída (quadrado do declive das rectas) não se mostram muito diferentes, pois os declives de ambas as rectas são bastante próximos.

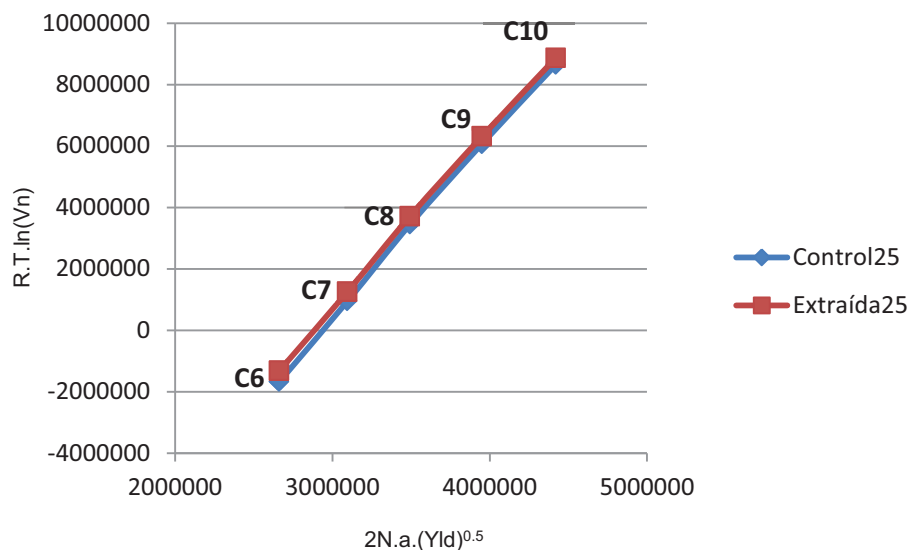


Figura 25: Linhas de referência dos *n*-alcenos para as pastas de eucalipto com índice *kappa* 25

Como confirmação do facto referido para o parâmetro de superfície aqui analisado, apresentam-se na tabela 22 os valores de  $\gamma_s^d$  para a pasta de eucalipto com índice *kappa* de 25, sem e com extracção, onde se conclui e se tem uma melhor percepção que o processo de extracção provoca, aparentemente, uma ligeira diminuição deste parâmetro.

Tabela 22: Componentes dispersivas para o eucalipto com índice 25<sup>a</sup>

Índice <i>kappa</i>	Pastas Eucalipto	Componente dispersiva (mJ/m <sup>2</sup> )
25	Controlo	34.7
	Extraída	33.8

<sup>a</sup>Medição a 40°C

Isto pode eventualmente ser explicado devido ao facto do processo de extracção não ter removido em grande quantidade os contaminantes de superfície designadamente extractáveis e lenhina. No entanto, para afirmar que a extracção pode não ter removido grandemente a lenhina e extractáveis impedindo assim o aumento da componente dispersiva, seria necessário uma análise à composição química à superfície da pasta. Através da composição à superfície poder-se-ia analisar e justificar esta ligeira descida que ocorre na componente dispersiva, e aí se comprovaria eventualmente que a extracção não removeu os referidos componentes.

### III.2.1.2. Índice *kappa* de 35

Para pastas com índice *kappa* superior (35) também se estudou a influência que o processo de extracção tem sob o parâmetro termodinâmico aqui estudado. Através da figura 26 pode notar-se uma diferença um pouco mais acentuada entre o valor de  $\gamma_s^d$  da pasta extraída e o da de controlo. Quanto maior o declive da recta, maior é a interacção por forças intermoleculares entre as provas apolares e as amostras, resultando em valores maiores das componentes dispersivas. Então, pelo gráfico da figura 26, pode afirmar-se que a componente dispersiva da pasta extraída é maior que a da pasta controlo, onde o grau de variação e o aumento de uma pasta para a outra é um pouco maior do que nas pastas com índice *kappa* de 25.

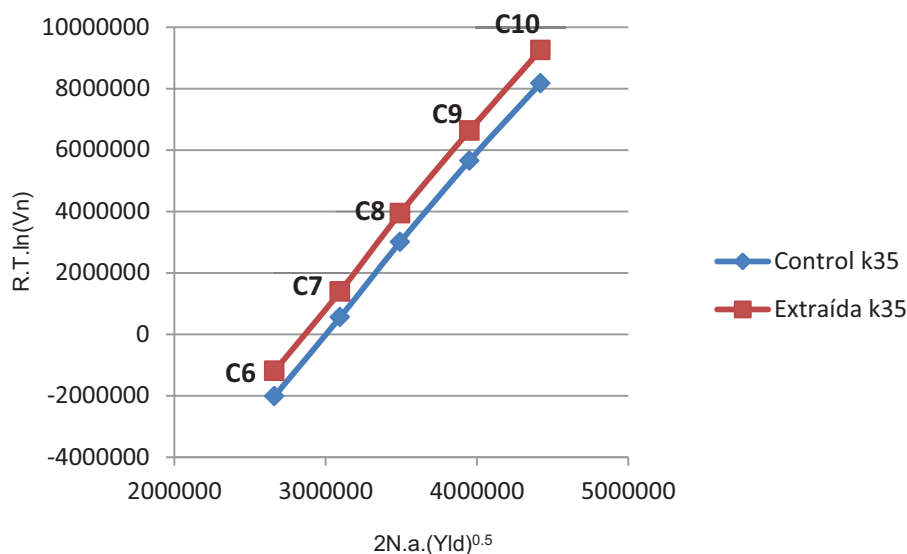


Figura 26: Linhas de referência dos *n*-alcenos para as pastas de eucalipto com índice *kappa* 35

Pelos valores da tabela 23 confirma-se o aumento de  $\gamma_s^d$  da pasta de controlo para a extraída.

Tabela 23: Componentes dispersivas das pastas eucalipto índice *kappa* 35<sup>a</sup>

Índice <i>kappa</i>	Pastas Eucalipto	Componente dispersiva (mJ/m <sup>2</sup> )
35	Controlo	33.9
	Extraída	35.7

<sup>a</sup>Medições a 40°C

Este facto está em conformidade com os acontecimentos referidos para as outras pastas *Sugar Maple*, na medida em que o processo de extracção influenciará na composição da fibra. Uma vez que a componente dispersiva da lenhina ou dos extractáveis é menor que a da celulose, é natural que uma pasta com menor conteúdo de lenhina/extractáveis apresente uma maior componente dispersiva. No entanto, para inferir da quantidade destes componentes à superfície da pasta, que é o que aqui importa, para então se poder confirmar que esta subida na componente dispersiva está relacionada com a extracção de lenhina/extractáveis, teria que ser feita uma análise química à superfície da fibra, por XPS, por exemplo. Também é possível verificar que estes resultados se encontram dentro dos registados na literatura para pastas de eucalipto (Carvalho et al., 2005; Gamelas et al., 2012; Megiatto et al., 2007; Shen et al., 1998).

### III.2.2. Características ácido-base

Para caracterizar as interações ácido-base fizeram-se injectar as provas polares já conhecidas, observando os respectivos tempos de retenção para cada gás, em que os gráficos resultantes da leitura do detector FID foram sujeitos à correcção de *Conder and Young* devido à sua generalizada assimetria. A figura 27 permite ter uma noção que tanto para pastas com índice *kappa* de 25 como de 35 os tempos de retenção vão aumentando para provas anfotéricas e básicas.

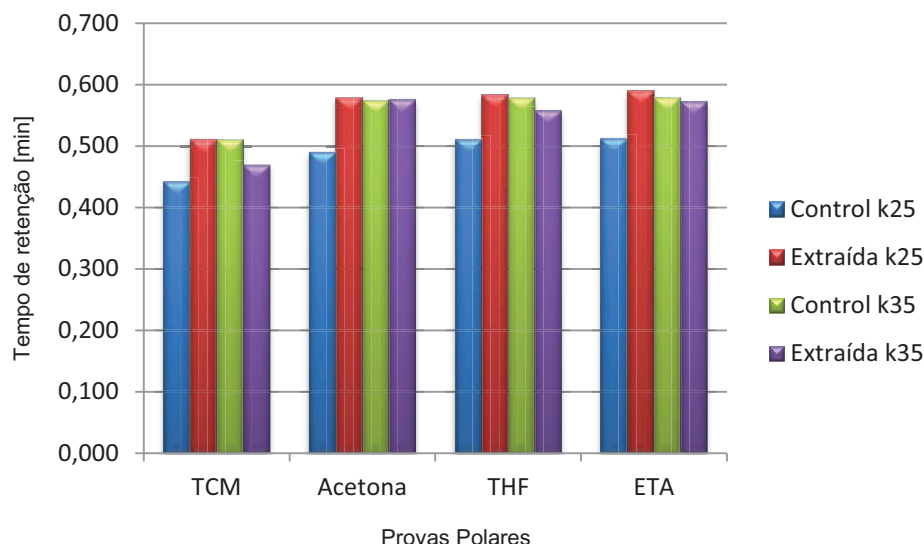


Figura 27: Tempos de retenção das provas polares para as pastas de eucalipto

A partir dos tempos de retenção das provas polares e utilizando a metodologia já descrita, calculam-se a energia livre de adsorção e trabalho de adesão devido a interações ácido-base, para as várias pastas com cada uma das provas. Os resultados de  $\Delta G_a^{AB}$  são apresentados na tabela 24.

Tabela 24: Energias livres de adsorção por parte da componente ácido-base para pastas de eucalipto

Provas Polares	Índice $kappa = 25$		Índice $kappa = 35$	
	$-\Delta G_a^{AB} (10^{-6})$ [kJ/mol]		$-\Delta G_a^{AB} (10^{-6})$ [kJ/mol]	
	Controlo	Extraída	Controlo	Extraída
TCM	1.5	1.4	1.4	1.7
Acetona	6.2	6.2	6.5	7.1
THF	3.8	3.5	3.8	4.0
ETA	3.9	3.7	3.8	4.2

De notar que para pastas de eucalipto com índice 25 as energias livres de adsorção parecem diminuir um pouco quando essas se sujeitaram ao processo de extração, o que sugere a diminuição de pontos passíveis para formar ligações ácido-base de Lewis. No entanto, para as pastas com índice  $kappa$  superior, o contrário já se verificou onde, com a extração, houve a remoção de contaminantes, havendo assim maior disponibilidade da superfície da pasta de pontos passíveis de formar ligações específicas.

Por via do cálculo do trabalho de adesão para cada prova polar utilizada é possível ter-se uma noção das características ácido-base da superfície da amostra em causa, como já foi explicado no capítulo Introdução. Este cálculo é traduzido através da equação (38) e os resultados estão representados na tabela 25.

Tabela 25: Trabalhos de adesão para as pastas de eucalipto

Provas Polares	Índice $kappa = 25$		Índice $kappa = 35$	
	$W^{AB} [\frac{mJ}{m^2}]$		$W^{AB} [\frac{mJ}{m^2}]$	
	Controlo	Extraída	Controlo	Extraída
TCM	5.5	5.1	5.3	6.4
Acetona	24.3	24.3	25.5	27.8
THF	14.1	12.9	14.0	14.7
ETA	13.5	12.7	13.3	14.6

Analisando os resultados da tabela 25 é de afirmar que se verificam claramente maiores trabalhos de adesão para a acetona definindo um carácter anfotérico da superfície das pastas; com mais tendência para serem ácidas, visto que os trabalhos de adesão para o tetrahydrofurano são maiores do que para a prova ácida (THF>TCM). O carácter mais ácido do que básico das pastas está em conformidade com o esperado visto os componentes como a celulose e a xilana possuírem grupos, tais como OH e COOH, que conferem acidez à pasta.

A razão entre o trabalho de adesão de uma prova básica (THF) e o de uma prova ácida (TCM) permite ainda comparar o carácter ácido das pastas. Os resultados apresentam-se na tabela 26.

Tabela 26: Rácio do trabalho de adesão para pastas de eucalipto com índice 25 e 35<sup>a</sup>

Índice $kappa$	Pastas Eucalipto	$W^{AB}(\text{THF}/\text{TCM})$
25	Controlo	2.6
	Extraída	2.5
35	Controlo	2.6
	Extraída	2.3

<sup>a</sup>Medições a 40°C

No caso das pastas de  $kappa$  25 não há uma grande diferença nos valores da relação  $W^{AB}(\text{THF}/\text{TCM})$  da pasta de controlo para a extraída. Para as pastas de  $kappa$  35, de acordo com os rácios obtidos, a acidez aumenta menos que a basicidade da pasta de controlo para a extraída. Este resultado está de acordo com a remoção de xilanas (tabela 16) na extracção com água quente conforme já mencionado para as pastas *Sugar Maple*.

### III.3. Comparação entre pastas *Sugar Maple* e Eucalipto

É interessante comparar os resultados obtidos neste estudo, tanto da componente dispersiva da energia de superfície como dos trabalhos de adesão de pastas *Sugar Maple* e pastas de eucalipto. O objectivo desta comparação é verificar as diferenças ou semelhanças existentes entre as pastas estudadas, no que toca aos parâmetros de superfície aqui estudados.

Relativamente às componentes dispersivas, percebe-se desde logo pela figura 28 que as linhas de referência dos *n*-alcanos das diversas pastas estão muito próximas. Pode-se desde logo afirmar que as componentes dispersivas, apesar do que se estaria à espera, são muito semelhantes.

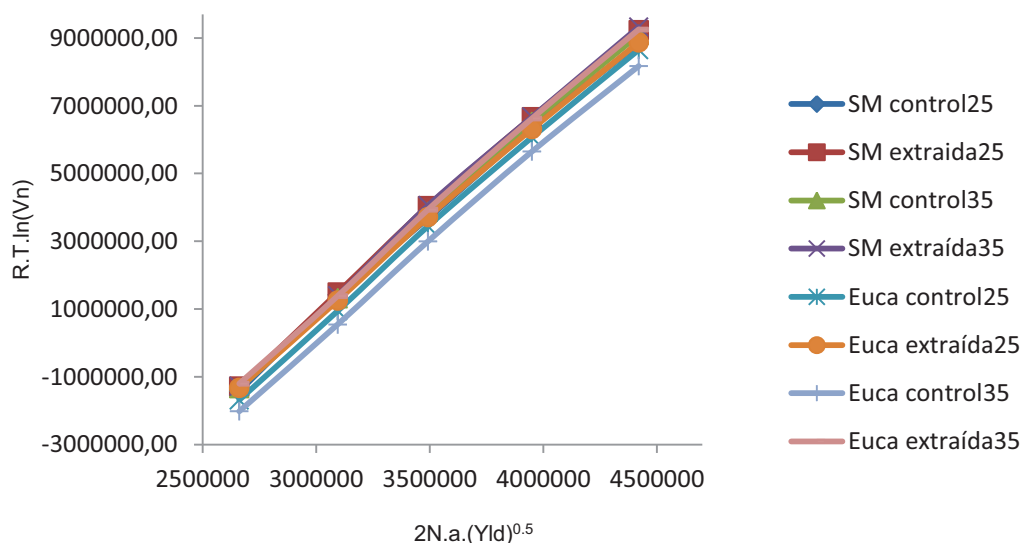


Figura 28: Linhas de referência dos *n*-alcanos para pastas SM e eucalipto

Para avaliar com mais precisão apresentam-se na tabela 27 os valores do parâmetro aqui analisado. Realmente pode observar-se que, por exemplo, para as pastas *Sugar Maple*  $k=25$  e pastas de eucalipto  $k=25$  os valores são bastante semelhantes, assim como também acontece para pastas com índice *kappa* superior. Por outro lado, note-se que a semelhança entre os valores obtidos para índices *kappa* muito diferentes não seria imediatamente expectável, na medida em que a superfície de uma pasta com maior conteúdo de lenhina, à partida, possuiria menor componente dispersiva visto que a componente dispersiva da lenhina é menor que a da celulose. No entanto, este facto aqui não se realça muito, como por certo se pode também comprovar pela figura 28.



Tabela 27: Componentes dispersivas de todas as amostras analisadas<sup>a</sup>

Pastas	Índice $kappa$	Tipo	Componente dispersiva ( $mJ/m^2$ )
<i>Sugar Maple</i>	25	Controlo	33.9
		Extraída	35.8
	35	Controlo	35.4
		Extraída	36.6
Eucalipto	25	Controlo	34.7
		Extraída	33.8
	35	Controlo	33.9
		Extraída	35.7

<sup>a</sup>Medições a 40°C

Não obstante, é importante salientar que a pasta com maior carácter apolar, com maior componente dispersiva e, por isso, com capacidade para formar ligações mais intensas de London com outro tipo de material é, aparentemente, a pasta *Sugar Maple*  $k=35$  extraída.

Quanto aos trabalhos de adesão das várias fases estacionárias analisadas é possível verificar as diferenças existentes através da figura 29.

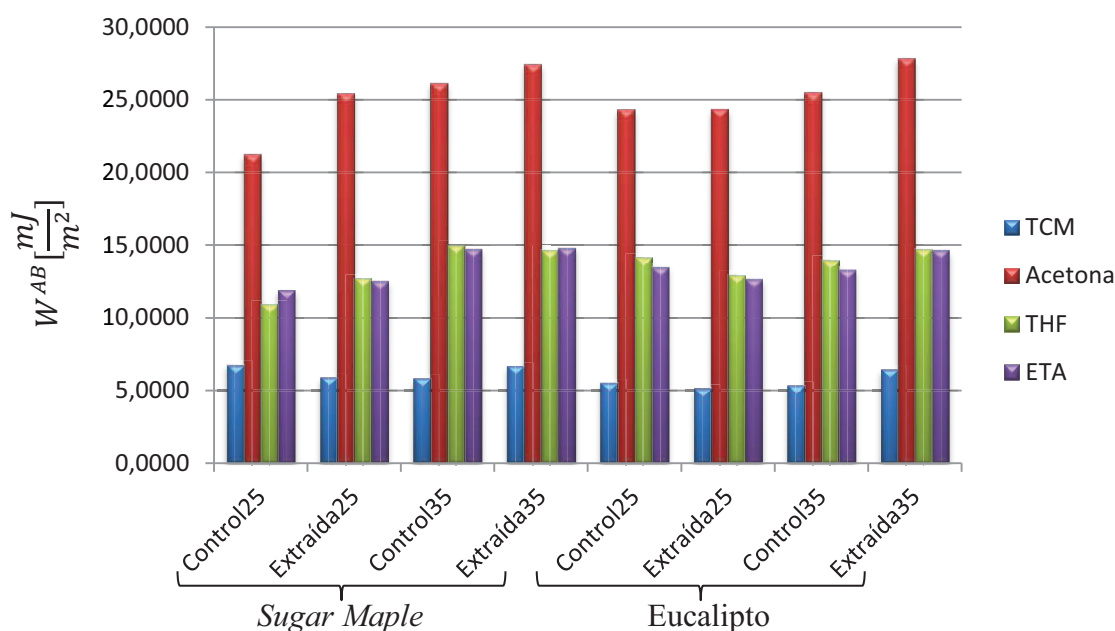


Figura 29: Trabalhos de adesão das diferentes pastas avaliadas

Pela análise da figura 29, o facto que chama mais a atenção, são os elevados trabalhos de adesão, para todas as pastas sem excepção, para com a prova anfotérica acetona, indicando assim um carácter anfotérico das superfícies das pastas consideradas. Ainda de se notar que após extracção os trabalhos de adesão aumentam, resultado da maior disponibilidade de sítios passíveis para formar ligações ácido-base. Seria expectável que pastas com maior índice  $kappa$  e, por isso, maior conteúdo de lenhina, possuíssem menos sítios activos disponíveis para originar ligações ácido-base. No entanto, não há grandes diferenças a salientar entre os valores de índices  $kappa$  diferentes, e mesmo nalguns casos quando se caminha para um índice  $kappa$  superior, os trabalhos de adesão até aumentam. Por último, pode-se afirmar que

todas as pastas possuem uma maior afinidade para provas básicas do que ácidas, resultando assim a caracterização das suas superfícies como sendo ácidas. Portanto, se se utilizarem estas pastas para outra finalidade como na produção de compósitos, há que ter esta característica em conta, pois o sucesso na produção do compósito será melhor se estas pastas forem ligadas a um material com um carácter mais básico do que ácido, resultando assim no aparecimento de maiores forças ácido-base entre materiais. Para discussão mais concreta, apresentam-se na tabela 28 os valores especificados dos rácios  $W^{AB}(\text{THF})/W^{AB}(\text{TCM})$ .

Tabela 28: Rácios dos trabalhos de adesão para todas as pastas<sup>a</sup>

<b>Pastas</b>	<b>Índice <i>kappa</i></b>	<b>Tipo</b>	<b><math>W^{AB}(\text{THF}/\text{TCM})</math></b>
<b><i>Sugar Maple</i></b>	25	Controlo	1.6
		Extraída	2.2
	35	Controlo	2.6
		Extraída	2.2
<b>Eucalipto</b>	25	Controlo	2.6
		Extraída	2.5
	35	Controlo	2.6
		Extraída	2.3

<sup>a</sup>Medições a 40°C

É de notar que para as pastas de *kappa* 35 há uma ligeira diminuição do rácio  $W^{AB}(\text{THF})/W^{AB}(\text{TCM})$  após extracção, resultado provavelmente de se terem extraído hemiceluloses possuidoras de grupos ácidos que conferiam assim um carácter mais ácido à superfície. No entanto, não há uma tendência bem definida na relação  $W^{AB}(\text{THF})/W^{AB}(\text{TCM})$  com o aumento do índice *kappa*.



#### IV. Conclusões e trabalhos futuros

Tendo em conta o objectivo do trabalho é possível afirmar que realmente a técnica cromatográfica gasosa de fase inversa é bastante útil na caracterização das mais diversas superfícies existentes. Através desta caracterização pode-se posteriormente obter correlações com as propriedades que o material em estudo exhibe, assim como prever a compatibilidade da junção do material em análise com um outro tipo de material diferente, ou seja, na formação de compósitos.

Através da técnica IGC foi possível neste trabalho caracterizar a superfície de diversas pastas celulósicas e avaliar a influência que o processo de extracção com água quente tem sob as propriedades dos materiais em análise. Assim sendo, em termos de componente dispersiva da energia de superfície é de concluir que os valores para as pastas *Sugar Maple* andam em torno de 34-37 mJ/m<sup>2</sup>, enquanto que as pastas de eucalipto rondam 34-36 mJ/m<sup>2</sup>. De notar que não há grandes diferenças entre as pastas mas existe, ainda assim, uma tendência para um aumento ligeiro de  $\gamma_s^d$  nas pastas extraídas comparadas com as de controlo. Isto pode ser devido à diminuição da quantidade de lenhina/extractáveis (menor  $\gamma_s^d$ ) à superfície da pasta extraída. Seria de esperar que as pastas com índice *kappa* significativamente superior (as de *kappa 35 versus kappa 25*) apresentassem valores de  $\gamma_s^d$  menores, pois a lenhina possui baixo valor de componente dispersiva. No entanto, esta conclusão não é perceptível na medida em que pastas com índices *kappa* diferentes possuem valores de  $\gamma_s^d$  mais ou menos aproximados. Apesar de tudo isto, é determinante afirmar que a pasta que possa eventualmente formar ligações mais fortes de dispersão de London com outro tipo de material é a pasta *Sugar Maple* k=35 extraída, com um valor de componente dispersiva de 36.6 mJ/m<sup>2</sup>.

Relativamente às características ácido-base, é muito importante salientar a elevada afinidade que todas as pastas, sem excepção, apresentaram para com a acetona. Ou seja, todas as pastas possuem sítios activos passíveis de formar ligações tanto ácidas como básicas, caracterizando-se assim como anfotéricas. No entanto, apresentam uma ligeira tendência para possuírem maior afinidade com uma prova básica do que ácida, ou seja, as superfícies das pastas são predominantemente acídicas. Isto porque, a presença de celulose e hemiceluloses (nomeadamente a glucuronoxilana) com os seus grupos OH e COOH confere uma ligeira acidez à pasta. Assim sendo, estes grupos ácidos terão a capacidade de aceitar electrões, que a prova básica dará, estabelecendo-se assim ligações ácido-base de Lewis entre a superfície da pasta e a prova. Conclui-se então que as pastas terão maior probabilidade de formar ligações específicas mais fortes com um outro material básico de Lewis. Ainda de mencionar também que o processo de extracção faz com que os trabalhos de adesão das pastas com as várias provas polares tendencialmente aumentem, o que na linha com o que acontece com  $\gamma_s^d$  pode ser devido à diminuição de lenhina/extractáveis à superfície das pastas. De facto, pastas com maiores quantidades de lenhina e extractáveis à sua superfície, à partida, também possuem menos sítios activos para formar ligações ácido-base com outro tipo de material. Para confirmar estes pressupostos e complementar este trabalho teria que ser realizada a análise química à superfície das pastas, por exemplo por XPS, para confirmar que realmente a presença de certos componentes à superfície destas tem elevada influência nas propriedades de superfície.



## Bibliografia

- Abdel-Halim, E. (2012). Physiochemical properties of differently pretreated cellulosic fibers. *Carbohydrate Polymers* 88, 1201-1207.
- Abdelmouleh, M., Boufi, S., Belgacem, M., Duarte, A., Ben Salah, A., e Gandini, A. (2004). Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties. *International journal of adhesion and adhesives*, 24(1), 43-54.
- Ashori, A., Ornelas, M., Sheshmani, S., e Cordeiro, N. (2012). Influence of mild alkaline treatment on the cellulosic surfaces active sites. *Carbohydrate Polymers* 88, 1293-1298.
- Belgacem, M., Czeremuszkin, G., Sapiéha, S., e Gandini, A. (1995). Surface characterization of cellulose fibres by XPS and inverse gas chromatography. *Cellulose*, 2(3), 145-157.
- Belgacem, M. N., Blayo, A., e Gandini, A. (1996). Surface characterization of polysaccharides, lignins, printing ink pigments, and ink fillers by inverse gas chromatography. *Journal of colloid and interface science*, 182(2), 431-436.
- Cantergiani, E., e Benczédi, D. (2002). Use of inverse gas chromatography to characterize cotton fabrics and their interactions with fragrance molecules at controlled relative humidity. *Journal of Chromatography A*, 969(1), 103-110.
- Carvalho, M., Santos, J., Martins, A., e Figueiredo, M. (2005). The effects of beating, web forming and sizing on the surface energy of Eucalyptus globulus kraft fibres evaluated by inverse gas chromatography. *Cellulose*, 12(4), 371-383.
- Carvalho, M. G. V. S. (1999). *Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de Eucalyptus globulus*: Universidade de Coimbra, Tese de Doutorado.
- Charmas, B., e Leboda, R. (2000). Effect of surface heterogeneity on adsorption on solid surfaces: Application of inverse gas chromatography in the studies of energetic heterogeneity of adsorbents. *Journal of Chromatography A*, 886(1), 133-152.
- Cheng, S., e Zhu, S. (2008). Use of lignocellulosic materials for a sustainable chemical industry. *BioResources*, 3(3), 666-667.

- Chtourou, H., Riedl, B., e Kokta, B. V. (1995). Surface characterizations of modified polyethylene pulp and wood pulps fibers using XPS and inverse gas chromatography. *Journal of adhesion science and technology*, 9(5), 551-574.
- Coelho, D. S. C. (2005/2006). *Estudo sistemático da composição química das fibras de Arundo donax e a sua evolução durante a produção de pasta e papel através do processo organosolv*. Universidade de Aveiro, Tese de Mestrado.
- Conder, J. R., e Young, C. L. (1979). *Physicochemical measurement by gas chromatography*: Wiley New York.
- Cordeiro, N., Gouveia, C., e John, M. J. (2011). Investigation of surface properties of physico-chemically modified natural fibres using inverse gas chromatography. *Industrial Crops and Products*, 33(1), 108-115.
- Cordeiro, N., Gouveia, C., Moraes, A., e Amico, S. (2011). Natural fibers characterization by inverse gas chromatography. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 110-117.
- Cordeiro, N., Ornelas, M., Ashori, A., Sheshmani, S., e Norouzi, H. (2011). Investigation on the surface properties of chemically modified natural fibers using inverse gas chromatography. *Carbohydrate Polymers* 87, 2367-2375.
- Dominkovics, Z., Dányádi, L., e Pukanszky, B. (2007). Surface modification of wood flour and its effect on the properties of PP/wood composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(8), 1893-1901.
- Duarte, G., Gamelas, J., Ramarao, B., Amidon, T., e Ferreira, P. (2012). On the properties of extracted *Eucalyptus globulus kraft* pulps, *Tappi Journal*, 11, 47-55.
- Fowkes, F. M. (1964). Attractive forces at interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry*, 56(12), 40-52.
- Fowkes, F. M., Dwight, D. W., Cole, D. A., e Huang, T. C. (1990). Acid-base properties of glass surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 120(1), 47-60.
- Fowkes, F. M., e Mostafa, M. A. (1978). Acid-base interactions in polymer adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 17(1), 3-7.

- Gamelas, J. A. F., Duarte, G. V., e Ferreira, P. J. (2012). Inverse gas chromatography and XPS of extracted kraft pulps, *Holzforschung*, a ser impresso.
- Gutmann, V. (1978). *The donor-acceptor approach to molecular interactions* (Vol. 228): Plenum Press New York.
- Hosseinaei, O., Wang, S., Enayati, A. A., e Rials, T. G. (2012). Effects of hemicellulose extraction on properties of wood flour and wood–plastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(4), 686-694.
- Huyskens, P. L., Luck, W. A. P., e Zeegers-Huyskens, T. (1991). *Intermolecular forces: an introduction to modern methods and results*: Springer-Verlag.
- Gamelas, J. A. F., Santos, J. M. R. C. A., Ferreira, P. J.. (2011). Surface energetics of softwood kraft pulps by inverse gas chromatography on Fine Structure of papermaking fibres, P. Ander, W. Baner (eds.), pp. 39-49, Cost Office, Brussels.
- Kamdern, D. P., e Riedl, B. (1992). Inverse gas chromatography of lignocellulosic fibers coated with a thermosetting polymer: Use of peak maximum and conder and young methods. *Journal of colloid and interface science*, 150(2), 507-516.
- Maia, A. C. S. (2000). Síntese de complexos de ferro (II) contendo ligandos 2, 2'-bipiridilo substituídos e cianetos: Utilização como sondas de polaridade em solventes puros, solventes mistos e em meios organizados, Tese de Mestrado.
- Manesh, M. E. (2012). *Utilization of Pulp and Paper Mill Sludge as Filler in Nylon Biocomposite Production*. University of Toronto, Tese de Doutorado.
- Megiatto, J. D., Oliveira, F. B., Rosa, D. S., Gardrat, C., Castellan, A., e Frollini, E. (2007). Renewable resources as reinforcement of polymeric matrices: Composites based on phenolic thermosets and chemically modified sisal fibers. *Macromolecular bioscience*, 7(9-10), 1121-1131.
- Mills, R. H., Gardner, D. J., e Wimmer, R. (2008). Inverse gas chromatography for determining the dispersive surface free energy and acid–base interactions of sheet molding compound—Part II 14 Ligno-cellulosic fiber types for possible composite reinforcement. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(6), 3880-3888.



- Mills, R. H., Jara, R., Gardner, D. J., e van Heiningen, A. (2009). Inverse gas chromatography for determining the surface free energy and acid-base chemical characteristics of a water extracted hardwood (*Acer rubrum*). *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 29(1), 11-23.
- Mittal, K. L. (1991). *Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology*: CRC Press.
- Moutinho, I. M. T. (2009). Physical & chemical interactions on paper surface: impact on the printability of papers produced with *E. globulus* kraft pulps, Tese de Doutorado.
- Neto, C. P., Evtuguin, D., Pinto, P., Silvestre, A., e Freire, C. (2005). Química da madeira de eucalyptus globulus: especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento. *Pasta e papel*, 7, 32-42.
- Palma, M. B. (2003). Produção de xilanases por *thermoascus aurantiacus* em cultivo em estado sólido, Tese de Doutorado.
- Ragauskas, A. J., Williams, C. K., Davison, B. H., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C. A., et al (2006). The path forward for biofuels and biomaterials. *Science*, 311(5760), 484-489.
- Razera, I. A. T. (2011). Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica, Tese de Doutorado.
- Ren, X., e Buschle-Diller, G. (2007). Oxidoreductases for modification of linen fibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 299(1), 15-21.
- Riddle Jr, F. L., e Fowkes, F. M. (1990). Spectral shifts in acid-base chemistry. 1. Van der Waals contributions to acceptor numbers. *Journal of the American Chemical Society*, 112(9), 3259-3264.
- Rjiba, N., Nardin, M., Drean, J. Y., e Frydrych, R. (2010). Comparison of surfaces properties of different types of cotton fibers by inverse gas chromatography. *Journal of Polymer Research*, 17(1), 25-32.
- Rjiba, N., Nardin, M., Dréan, J. Y., e Frydrych, R. (2007). A study of the surface properties of cotton fibers by inverse gas chromatography. *Journal of colloid and interface science*, 314(2), 373-380.

- Santos, J., e Guthrie, J. (2005). Analysis of interactions in multicomponent polymeric systems: The key-role of inverse gas chromatography. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 50(3), 79-107.
- Satyanarayana, K., Guimarães, J., e Wypych, F. (2007). Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(7), 1694-1709.
- Schultz, J., Lavielle, L., e Martin, C. (1987). The role of the interface in carbon fiber-epoxy composites. *Journal of adhesion science and technology*, 23, 45-60.
- Scott, R. P. W. (2003). Principles and practice of chromatography. *Chrom-ed book series: Book, 1*.
- Shen, W., LI, M., e PARKER, I. (1998). Characterization of eucalypt fibre surface using inverse gas chromatography and X-ray photoelectron spectroscopy. *Appita journal*, 51(2), 147-151.
- Shen, W., e Parker, I. H. (1999). Surface composition and surface energetics of various eucalypt pulps. *Cellulose*, 6(1), 41-55.
- Sjöström, E. (1993). *Wood chemistry: fundamentals and applications*: Academic Pr.
- Thielmann, F. (2004). Introduction into the characterisation of porous materials by inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1037(1), 115-123.
- Voelkel, A. (1996). .5 Inverse gas chromatography in the examination of acid-base and some other properties of solid materials. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 99, 465-477.
- Wang, B., e Sain, M. (2007). The effect of chemically coated nanofiber reinforcement on biopolymer based nanocomposites. *BioResources*, 2(3), 371-388.
- Wang, H., Li, B., e Shi, B. (2008). PREPARATION AND SURFACE ACID-BASE PROPERTIES OF POROUS CELLULOSE. *BioResources*, 3(1), 3-12.



**ANEXOS**



### Anexo I

Tabela 29: Tempos de retenção das provas para as pastas *Sugar Maple*

	<b>Pastas Sugar Maple</b>			
	<b>IK 25</b>		<b>IK 35</b>	
	Controlo	Extraída	Controlo	Extraída
Metano	0.366±0.002	0.394±0.002	0.386±0.002	0.399±0.002
C <sub>6</sub>	0.406±0.005	0.440±0.000	0.431±0.002	0.447±0.000
C <sub>7</sub>	0.485±0.004	0.527±0.004	0.511±0.002	0.533±0.000
C <sub>8</sub>	0.650±0.003	0.747±0.004	0.719±0.002	0.771±0.002
C <sub>9</sub>	1.161±0.010	1.361±0.024	1.309±0.019	1.415±0.024
C <sub>10</sub>	2.428±0.035	2.981±0.044	2.863±0.015	3.214±0.008
TCM	0.449±0.014	0.480±0.008	0.468±0.009	0.494±0.002
DCM	0.455±0.016	0.537±0.026	0.513±0.026	0.538±0.014
Acetona	0.461±0.004	0.550±0.013	0.549±0.010	0.591±0.024
THF	0.473±0.005	0.539±0.009	0.565±0.009	0.582±0.007
ETA	0.493±0.013	0.548±0.004	0.576±0.014	0.602±0.005

Tabela 30: Tempos de retenção das provas para as pastas de Eucalipto

	<b>Pastas de Eucalipto</b>			
	<b>IK 25</b>		<b>IK 35</b>	
	Controlo	Extraída	Controlo	Extraída
Metano	0.376±0.002	0.430±0.000	0.446±0.002	0.380±0.000
C <sub>6</sub>	0.413±0.000	0.478±0.002	0.483±0.000	0.427±0.000
C <sub>7</sub>	0.478±0.002	0.559±0.002	0.546±0.002	0.507±0.000
C <sub>8</sub>	0.643±0.000	0.762±0.002	0.702±0.002	0.718±0.002
C <sub>9</sub>	1.108±0.007	1.331±0.002	1.155±0.007	1.329±0.018
C <sub>10</sub>	2.348±0.031	2.835±0.007	2.313±0.070	2.983±0.009
TCM	0.441±0.003	0.511±0.006	0.510±0.004	0.469±0.010
DCM	0.453±0.006	0.541±0.012	0.557±0.005	0.570±0.014
Acetona	0.489±0.002	0.578±0.007	0.574±0.011	0.576±0.016
THF	0.511±0.004	0.583±0.012	0.578±0.003	0.557±0.006
ETA	0.512±0.006	0.590±0.010	0.579±0.005	0.572±0.005

Anexo II

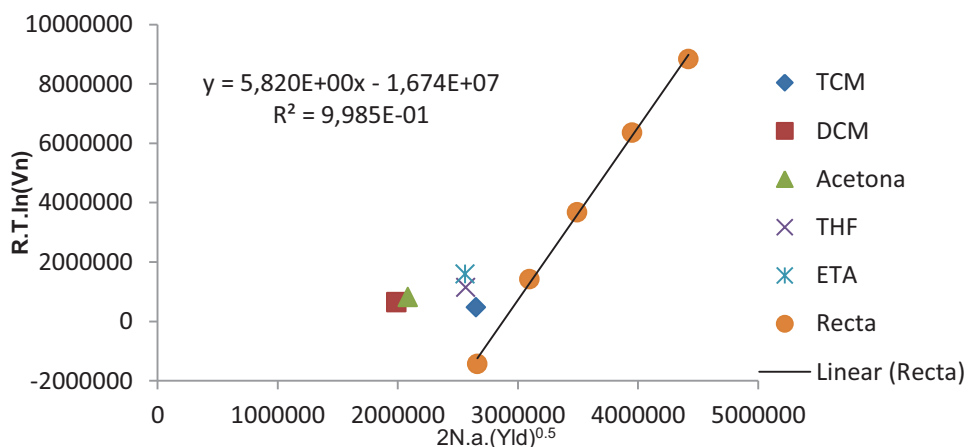


Figura 30: Gráfico das provas polares para a pasta *Sugar Maple* k=25 Controlo

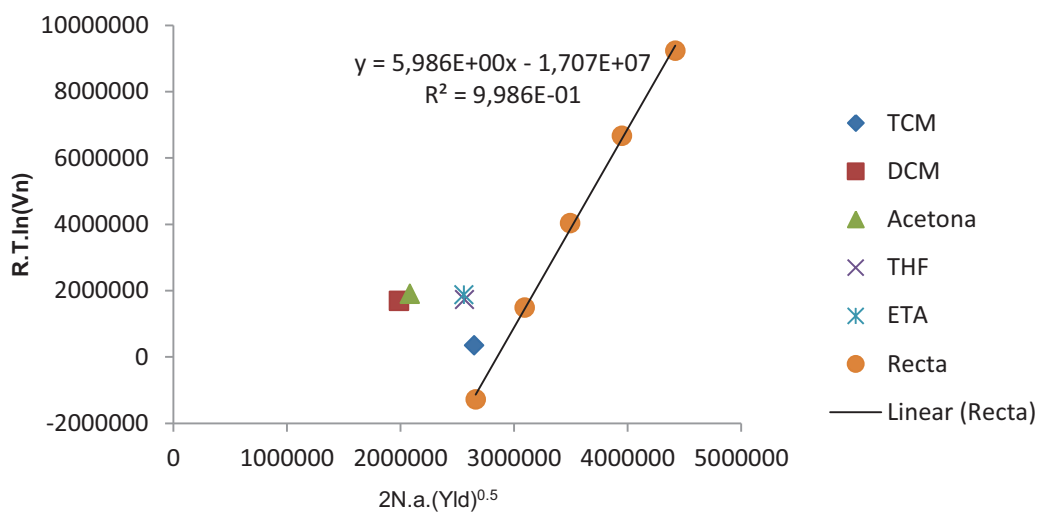


Figura 31: Gráfico das provas polares para a pasta *Sugar Maple* k=25 Extraída

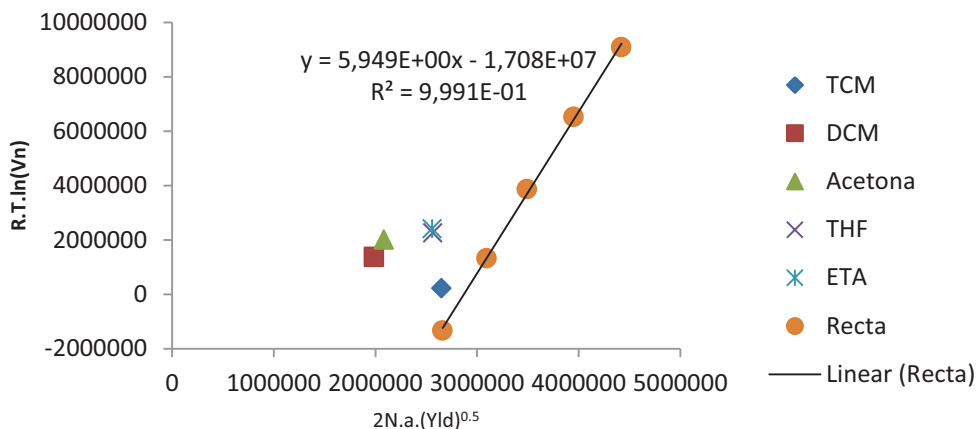


Figura 32: Gráfico das provas polares para a pasta *Sugar Maple* k=35 Controlo

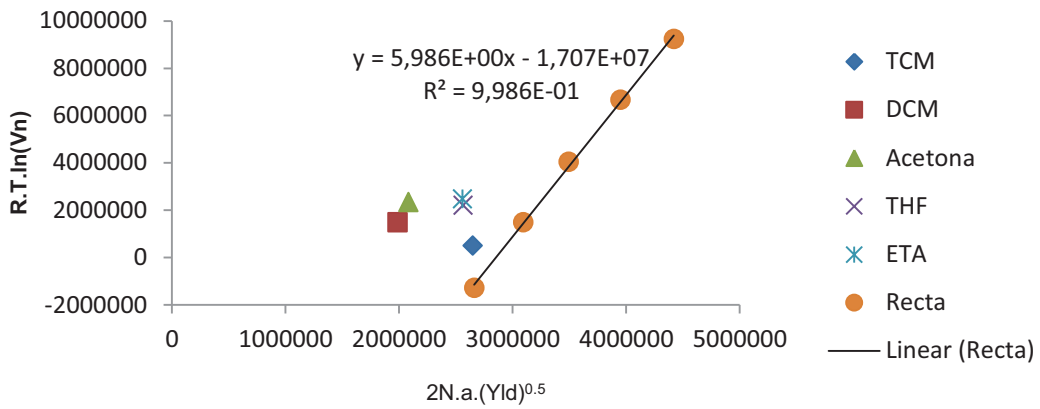


Figura 33: Gráfico das provas polares para a pasta *Sugar Maple* k=35 Extraída

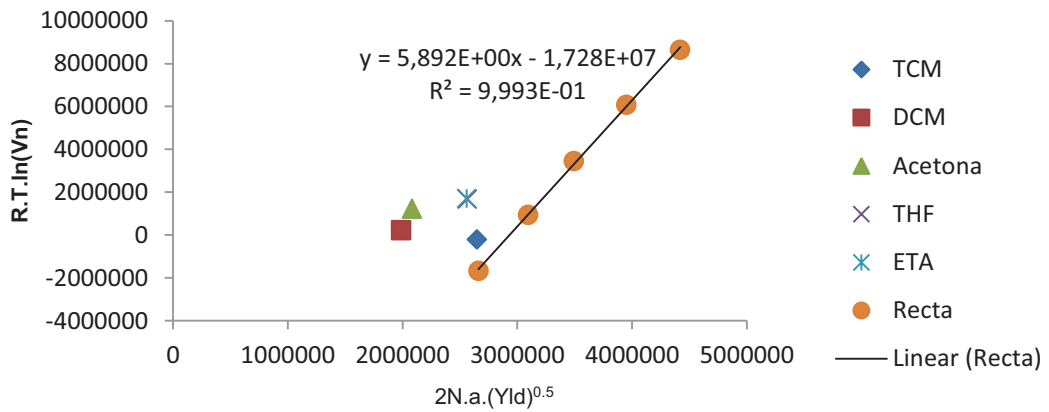


Figura 34: Gráfico das provas polares para a pasta de Eucalipto k=25 Controlo

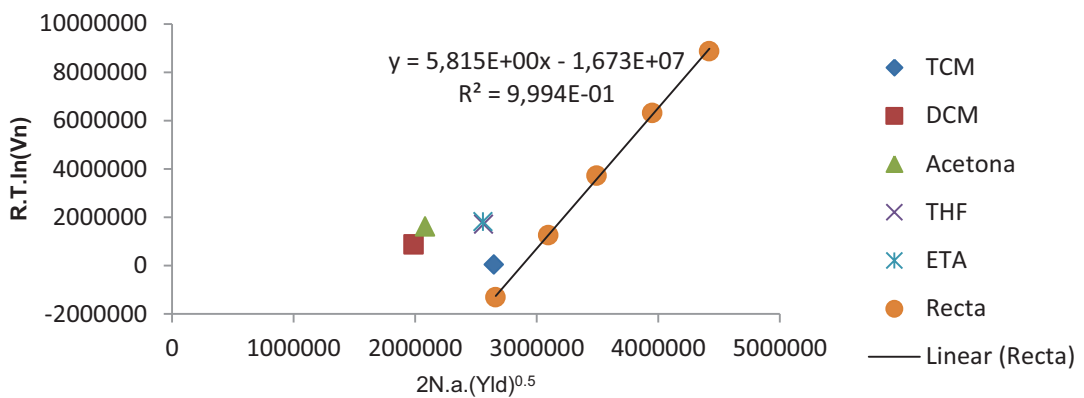


Figura 35: Gráfico das provas polares para a pasta de Eucalipto k=25 Extraída



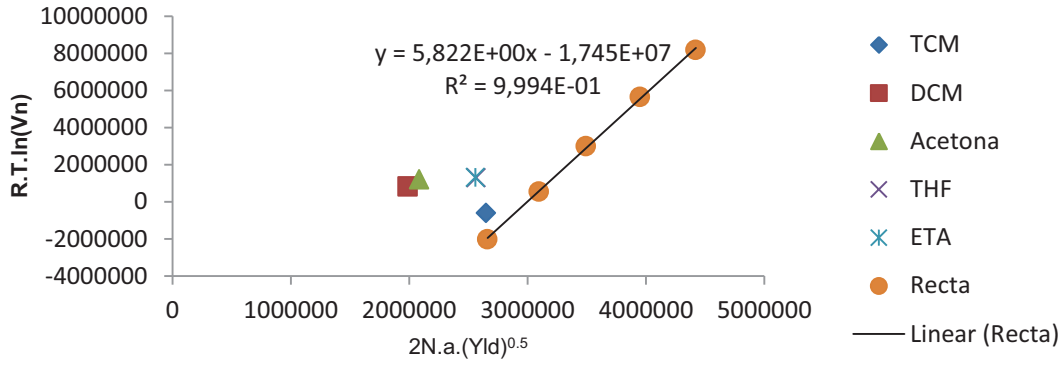


Figura 36: Gráfico das provas polares para a pasta de Eucalipto k=35 Controlado

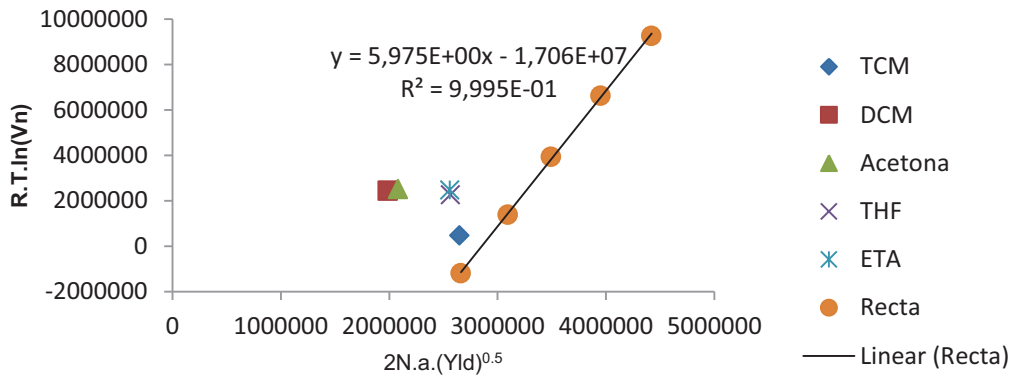


Figura 37: Gráfico das provas polares para a pasta de Eucalipto k=35 Extraída