

INSTITUT FOR BÆRENDE KONSTRUKTIONER OG MATERIALER

DTU



# Sorption på lignocelluloser

LARS WADSÖ

DEPARTMENT OF STRUCTURAL ENGINEERING AND MATERIALS  
TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK Series R No 20 1997

# Sorption på lignocelluloser

Lars Wadsö

Serie R Nr. 20 1997

DANMARKS TEKNISKE UNIVERSITET  
INSTITUT FOR BÆRENDE KONSTRUKTIONER OG MATERIALER

**Sorption på lignocelluloser**

Copyright © by Lars Wadsö, 1997

Avdelning Byggnadsmaterial

Lunds Tekniska Högskola

Tryk:

LTT, DTU, Lyngby

ISBN 87-7740-205-7

ISSN 1396-2167

Bogbinder:

H. Meyer, Bygning 101, DTU

# Sorption på lignocellulosor<sup>\*</sup>

<b>Inledning och nomenklatur</b>	1
<b>1 Lignocellulosors struktur</b>	3
1.1 Fibrer och deras byggnad	3
1.2 Lignocellulosors huvudkomponenter	5
1.2.1 Cellulosa	6
1.2.2 Hemicellulosa	8
1.2.3 Lignin	9
1.2.4 Andra ämnen	11
1.3 Cellväggens bildning och struktur	12
1.4 Cellväggens nedbrytning	15
1.4.1 Mikrobiologiskt angrepp	15
1.4.2 Massaframställning	16
<b>2. Lignocellulosors fuktupptagning</b>	17
2.1 Inledning	17
2.2 Mätmetoder	18
2.3 Mätningar av sorptionsisotermer	20
2.4 Isoterm-modeller	23
2.5 Tolkningar och användbarhet	27
<b>3. Lignocellulosors sorptionsvärme</b>	35
3.1 Inledning	35
3.2 Mätmetoder	37
3.3 Mätningar av sorptionsvärme	38
3.4 Tolkningar och användbarhet	39
<b>Referenser</b>	45

---

<sup>\*</sup> Projektet er finansieret af "Biomasse til non-food formål" (NON93-DTH-4) og af forskningsrådene (sag nr. 9501157)



## Inledning och nomenklatur

I detta projekt har olika sorptionstekniker används för att ta fram information om uppbyggnaden av lignocellulosor. Eftersom litteraturen om sorptionsfenomen huvudsakligen behandlar ytsorption på fasta ytor är denna rapport skriven som en allmän introduktion till sorption på lignocellulosor och andra biologiska material.

Jag har strävat efter att göra framställningen enkel och använt få beteckningar. De ekvationer som är givna är skrivna som förenklade uttryck som gäller för vattenånga vid rumstemperatur. Referenser till de fullständiga ekvationerna är dock givna. Jag har undvikit detaljerade beskrivningar av material och metoder. Den intresserade kan finna detaljer i referenserna.

Språket är svenska eftersom jag är svensk. För danska läsare ger jag följande lilla svensk-danska ordlista:

kväve	nitrogen
massa	pulp
syre	oxygen
väte	hydrogen

Vissa engelska uttryck är givna inom dubbla citationstecken.

Nomenklaturen följer ISO 9346 (1987) för fukttillstånd och IUPAC (1987) för termodynamiska storheter. Entalpi är definierad som energi per massenhet ( $\Delta h$  [J/g]), vilket är enklast när man arbetar med sorptionsisotermerna och är intresserad av sorberade mängder. Vid resonemang om antal aktiva grupper per molekyl och antal bundna vatten per molekyl räknar man dock per mol (för vatten är 1 mol = 18 g).

symbol	förklaring	enhet
$\Delta g$	fri energi	J/g
$\Delta h$	entalpi	J/g
$r$	porradie	m
RF	relativ fuktighet ( $\phi \cdot 100\%$ )	%
$\Delta s$	entropi	J/(g K)
$T$	temperatur	K
$u$	fuktkvot	l (=kg <sub>fukt</sub> /kg <sub>torrt material</sub> )
$\phi$	relativ fuktighet	l (=Pa <sub>ånga</sub> /Pa <sub>mättnad</sub> )
$\tau$	medeladsorptionstid	s

Fukttillståndet hos material och luft ges här som fuktkvot ( $u$ ) och relativ fuktighet ( $\phi$ ). Relativ fuktighet används normalt ej inom t.ex. kemisk litteratur. Där använder man istället aktivitet ( $a$ ) eller vattenaktivitet ( $a_w$ , se t.ex. Van den Berg och Bruin 1981). Det finns fundamentala skillnader mel-



lan definitionerna av RF och aktivitet, men i praktiken är skillnaderna mellan mätetalen för dem försumbara vid de tryck och temperaturer som är aktuella här (Gål 1972).

Det råder en viss oenighet om vilka termer som skall användas för olika typer av sorption. Här använder jag följande termer:

**Sorption** betecknar generellt upptagning eller avgivning av fukt.

**Adsorption** betecknar upptagning från ångfas (vattenånga).

**Desorption** betecknar avgivning av fukt till ångfas.

**Absorption** betecknar uppsugning av en vätska.

Ovanstående är de vanligast använda termerna. Det är möjligtvis olyckligt att 'adsorption' har kommit att beteckna all fuktupptagning från ångfas eftersom detta begrepp också har den snävare betydelsen 'ytsorption'. Som framgår av det följande är sorption på lignocellulosor snarare en volymsorption än en ytsorption. Vissa författare har därför valt att använda andra termer, t.ex. *resorption* och *desorption* (Van den Berg och Bruin 1981). Brunauer (1944, s. 3) hade följande klara definition: "The molecules that disappear from the gas phase either enter the *inside* of the solid, or remain on the *outside*, attached to its surface. The former phenomenon is called *absorption*, the latter *adsorption*". Om man följer den definitionen handlar denna skrift huvudsakligen om absorption. Som nämnts ovan använder jag dock termen adsorption här.

Termerna adsorbent (det material på vilket adsorptionen sker) och adsorbat (den ånga eller gas som adsorberas) är även de något olyckliga eftersom de är så lika. De används endast sparsamt här.

## 1. Lignocellulosors struktur

### 1.1 Fibrer och deras byggnad

Alla växter är till stor del uppbyggda av långa och starka molekyler av cellulosa omgivna av hemicellulosa. När dessa båda polysackarider är förstärkta av ämnet lignin kallar vi det resulterande materialet för en lignocellulosa. Det finns ett stort antal lignocellulosor som är av stor teknisk betydelse:

- Virke från träd, palmer och bambu.
- Pappersmassa från träd, gräs och andra växter.
- Fiberprodukter från hampa, sisal och ramin.
- Gräshalm från vete, råg och ris.

Lignocellulosor kan komma från växter av olika växtgrupper och släkten. De som främst behandlas här är fibermaterial från lövträd, barrträd och gräs. Även om de flesta studier av lignocellulosa-material har gjorts på barrved finns det idag ett ökat intresse för icke-vedråvara för främst papperstillverkning (Atchison och McGovern 1983, Atchison 1983b).

Växter är uppbyggda av ett stort antal olika typer av celler med olika funktioner. De växter som är intressanta för sitt innehåll av lignocellulosor är till stor del uppbyggda av celler som med ett gemensamt namn kallas fibrer. Dessa är s.k. sklerida celler med tjocka väggar som används av den levande växten främst för att ge styrka och transportera vätska. De utgör ofta en mycket stor andel av den totala växten; vår- och sommarvedstrakeider står för upp mot 95% av barrveds torr-vikt (se Parham 1983 och Siau 1984 för närmare beskrivningar av vedstruktur). I den levande växten är de flesta fiberceller döda (Mauseth 1988). Tabell 1 ger en översikt av olika celltyper hos barr- och lövträ.

Växter tillväxer genom delning av sina celler. I träd bildas de genom delning av initialceller i kambiet under barken. Eftersom trädets omkrets kontinuerligt ökar bildas det celler både i radiell och tangentiell led (Berlyn 1982).

Tabell 1: En översikt över olika celltyper och deras huvudsakliga funktion i barr- och lövträ. Fet stil betecknar fiberceller som är den huvudsakliga källan till lignocellulosor (Fenger och Wegener 1984).

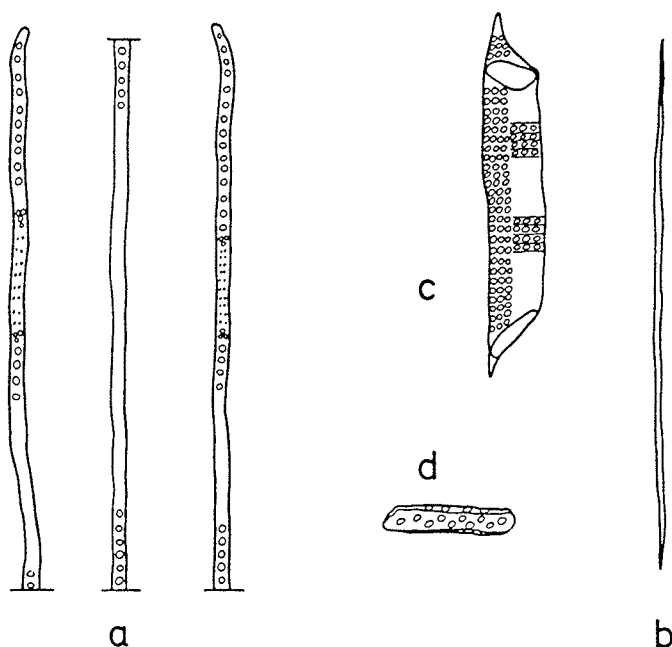
	styrka	transport	lagring	utsöndring
barrträ	<b>höstvedstrakeider</b>	<b>vårvedstrakeider</b> margstråletrakeider	margstråleparenkym andra parenkymceller	epitelceller
lövträ	libriformfibrer <b>fibertrakeider</b>	kärl kärltrakeider	margstråleparenkym andra parenkymceller	epitelceller

Fibercellerna har ca 100 gånger större längd än diameter. Tabell 2 ger exempel på storlekar hos olika växtfibrer. Notera att fibrernas längder skiljer sig åt betydligt mer än deras diametrar, och att lövfibrer är mindre än barrfibrer. Figur 1 visar typiska barr- och lövvedsfibrer (se Atchison 1983a för mikroskopbilder på ett stort antal olika växtfibrer). Porerna i cellväggarna är transportvägar för vatten med näringsämnen mellan cellerna i de levande träden.



Tabell 2: Längd och bredd hos olika typer av växtfibrer (delvis efter Achinson 1983a).

	längd / mm	diameter / $\mu\text{m}$
barrträ (gran)	3	30
lövträ (bok)	1	20
gräshalm (vete)	1,5	15
gräshalm (ris)	0,8	10
hampa	20	22
bambu	3,5	15



Figur 1: Typiska träceller: a: vårvedstrakeid i barrträ (fiber). b: fiber i lövträ. c: kärl i lövträ. d: parenkymcell i lövträ. (Salmén 1985). De celler som har porer på sin yta används för transport av vätska i det levande trädet.

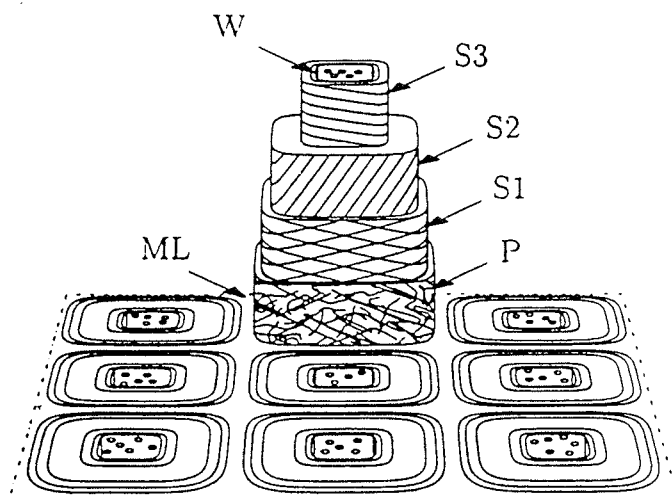
Cellväggen hos alla lignocellulosafibrer är uppbyggda på i princip samma sätt (Fengel och Wegener 1984). Mikrofibriller av cellulosa, omgivna av hemicellulosa och lignin, är avsatta i ett antal olika skikt (jmf. Fig. 2 och avsnitt 1.2 och 1.3 om cellväggens komponenter och bildning):

**Mittlamell (ML):** Detta tunna skikt, som är en rest av den levande cellen, håller samman intilliggande celler. Det är rikt på lignin och proteiner. För att skilja de olika fibrerna åt försvagar man detta skikt vid massaframställning.

**Primärvägg (P):** I denna tunna vägg ligger mikrofibrillerna av cellulosa oregelbundet.

**Sekundärvägg (S1, S2, S3):** Huvuddelen av fibern utgörs av sekundärväggen som normalt delas upp i tre olika delar, varav S2 är den tjockaste. I de olika lagren i sekundärväggen ligger mikrofibrillerna ordnade med olika vinklar i förhållande till cellens längsriktning. S3-skiktet kallas ibland tertiärvägg (T).

**Vårtlager (W):** Detta tunna lager på insidan av fibern är möjligtvis resterna av den levande cellen.



Figur 2: Schematisk bild av träfiberväggens byggnad (från Wadsö 1993). Andra fibrer har liknande uppbyggnad. ML=mittlamell, P=primärvägg, S1-S3=sekundärvägg, W=vårtlagret.

Om växande vedfibrer utsätts för stark mekanisk belastning bildas fibrer som skiljer sig från normala fibrer (reaktionsved). Barrved bildar t.ex. tryckved med högre ligninhalt och (inter-cellulära) hålrum mellan fibrerna.

## 1.2 Lignocellulosors huvudkomponenter

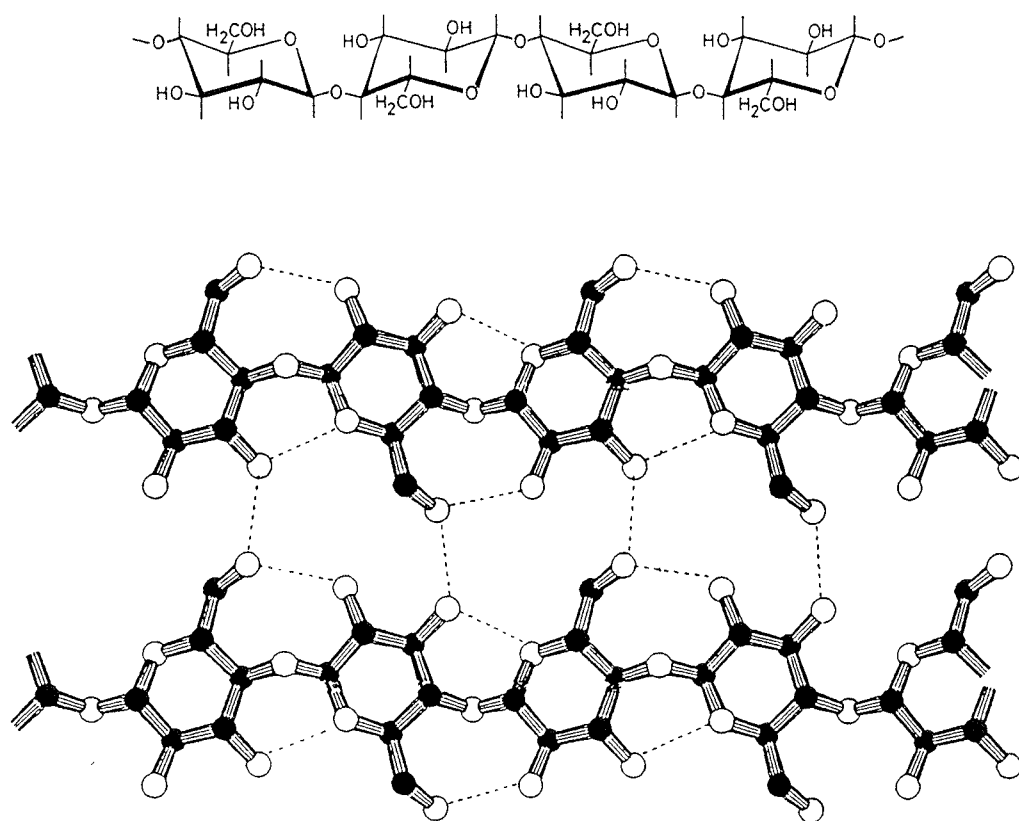
Som nämnts ovan är lignocellulosorna huvudsakligen uppbyggda av cellulosa, hemicellulosa och lignin. Tabell 3 ger ungefärliga värden på innehållet av dessa tre polymerer i några växtfibrer. Värdena från olika referenser är inte helt jämförbara då olika metoder att göra dessa bestämningar ger olika resultat (framförallt för lignin).

Tabell 3: Ungefärligt innehåll (% av torrsvikt) av cellulosa, hemicellulosa och lignin i fyra växtfibrer.

	cellulosa	hemicellulosa	lignin	referens
barrvirke	42	28	29	Salmén 1985
lövvirke	45	34	21	Salmén 1985
vetehalm	43	14	8	Tan et al. 1995
bomull	80-85	-	0	Atchison 1983a

### 1.2.1 Cellulosa

Cellulosa är den mest förekommande polymeren på jorden eftersom alla växter till stor del består av cellulosa. Den består av glukosmolekyler bundna till varandra i en lång ogrenad kedja (Fig. 3) så att alla glukosenheterna ligger i ett plan. Glukosenheterna är dock inte helt plana utan har s.k. stolform. Polymerisationsgraden ("degree of polymerisation", DP) för cellulosa varierar mellan olika cellulosaer. För träcellulosa är DP omkring 10000. Cellulosamolekylen är då ca 5  $\mu\text{m}$  lång och 1 nm i diameter. Den är alltså extremt lång i förhållande till sin bredd. Bomullscellulosa, trämassa och rayonfibrer har DP=15000, 1000 respektive 300. Vid olika typer av behandling (hög temperatur,  $\gamma$ -strålning, massaframställning) bryts cellulosakedjorna och DP sänks (Fengel och Wegener 1984).



Figur 3: Cellulosa. Överst en del av en cellulosamolekyl som visar glukosmolekylernas stolform (Fengel och Wegener 1984). Nedan delar av två cellulosakedjor i en mikrofibrill (Kroon-Betenburg et al. 1990). De streckade linjerna är intra- och intermolekylära vätebindningar.

Stabiliseringen av cellulosamolekylen och molekylerna i en mikrofibrill sker genom att OH-grupper (hydroxylgrupper) kan bilda vätebindningar med varandra. Varje glukosenhet har tre OH-grupper som både binder till andra OH-grupper i samma cellulosamolekyl (intramolekylärt) och

mellan näraliggande cellulosa-molekyler (intermolekylärt). OH-grupperna i cellulosa-molekylen är placerade så att de kan bilda vätebindningar till nästa glukos på ett effektivt sätt så varje cellulosa-kedja blir relativt styv (Fengel och Wegener 1984). De intermolekylära bindningarna är starkast mellan cellulosa-molekyler som ligger bredvid varandra i samma plan. Mellan planen utvecklas svagare Van der Waals-bindningar.

En andel av cellulosan i växtfibrer är alltid icke-kristallin (amorf) och olika metoder har använts för att mäta kristallinitet för olika typer av cellulosa. Mätvärdena måste dock ses i relation till den metod man har använt eftersom olika metoder att mäta kristallinitet ger något olika resultat. Tabell 4 från Valentine (1958) ger riktvärden på hur hög kristalliniteten är i några olika typer av cellulosor. Kristalliniteten är av intresse främst för att det inre av de kristallina delarna är svårtillgängliga för vatten och andra ämnen. Valentine ger inget värde för obehandlat trä, men normalt antar man att det ligger kring 50%. Några värden från litteraturen: 0,5-0,6 (Siau 1984); 0,5 (Pizzi et al. 1987b). Enligt Parham (1983) kan dock cellulosas kristallinitet variera mycket inom ett träd.

Tabell 4: Kristallinitet hos olika typer av cellulosa uträknade genom jämförelser av fuktupptagningen hos olika cellulosor med fuktupptagningen hos en fullständigt amorf cellulosa (Valentine 1958).

cellulosa	kristallinitet
bomull	0,62
trämassa	0,51-0,54
cellofan	0,33
rayon	0,2-0,3

Man känner ej med säkerhet hur cellulosas amorfa och kristallina delar är placerade i förhållande till varandra. En populär teori är att det finns regelbundet återkommande oordnade amorfa regioner i de annars kristallina mikrofibrillerna. En cellulosa-molekyl är så lång att den skulle sträcka sig genom många kristallina och amorfa områden. Man har även förslagit att mikrofibrillerna är uppbyggda av elementarfibriller och att de amorfa områdena är lokaliserade till ytan av dessa.

Den amorficitet som man kan mäta med sorption (Valentine 1958) är ett mått på oordningen inom cellulosa-mikrofibrillen *samt* hur stor yta mikrofibrillen exponerar. Pizzi et al. (1987ab) har simulerat sorption på både amorf och kristallin cellulosa med s.k. "conformational analysis" och funnit att kristallin cellulosa (en mikrofibrill med 176 cellulosa-kedjor) vid fiber-mättnadspunkten tar upp ungefär 13% av den fukt som amorf cellulosa tar upp. En mindre mikrofibrill, med större exponerad yta per cellulosa-molekyl, kommer då att ta upp mer än 13% vatten. Uppskattningsvis skulle då t.ex. en mikrofibrill med 36 cellulosa-kedjor ta upp 30% så mycket fukt som en helt amorf cellulosa. På så sätt skulle en stor del av den uppmätta icke-kristalliniteten för trä kunna förklaras som ett resultat av sorption på mikrofibrillens yta.

Icke-kristallina polysackarider är i allmänhet vattenlösliga eftersom de har så många hydrofila polära molekyलगруpper på sin yta (Wesslén 1996). Icke-grenade polysackarider som cellulosa kan emellertid lätt kristallisera och är då ej längre vattenlösliga då de inre delarna av en sådan kristall blir otillgängliga för vatten.

Cellulosa kan ha olika struktur då glukosgrupperna kan vara bundna till varandra på olika sätt. Cellulosa från växter kallas cellulosa I (nativ cellulosa). Löser man upp cellulosa I (eller låter den svälla i starkt alkalisk miljö) och sedan låter den kristallisera igen får man en annan typ av cellu-

losa som kallas cellulosa II (regenererad cellulosa). Dessa två cellulosaer skiljer sig bara genom att de har olika kristallstruktur. Regenererad cellulosa är inte lika styv (har lägre modul) än naturlig cellulosa (Kroon-Batenberg et al. 1990).

Cellulosa är utgångsmaterial för många tekniska produkter. Merceriserad bomull, cellofan och rayon är t.ex. cellulosa I som ombildas till cellulosa II. Binder man in olika kemiska grupper till den regenererade cellulosaketjen kan man ändra dess egenskaper och få fram produkter som cellulosalim (tapetklister) och plastmaterial (cellulosaacetat).

### 1.2.2 Hemicellulosa

Hemicellulosa är en grenad polysackarid, en polymer som är uppbyggd av ett antal olika sockerarter, och därför inte lika enkel att beskriva som cellulosamolekylen. Hemicellulosapolymeren består av en kort cellulosaliknande kedja med korta sidokedjor med olika sockerarter (Fig. 4). Dessa sidokedjor kan i viss mån bindas till cellulosa- och ligninmolekylerna. Hemicellulosa-molekylerna består av 70-200 molekylgrupper och är betydligt mindre än cellulosamolekylerna.

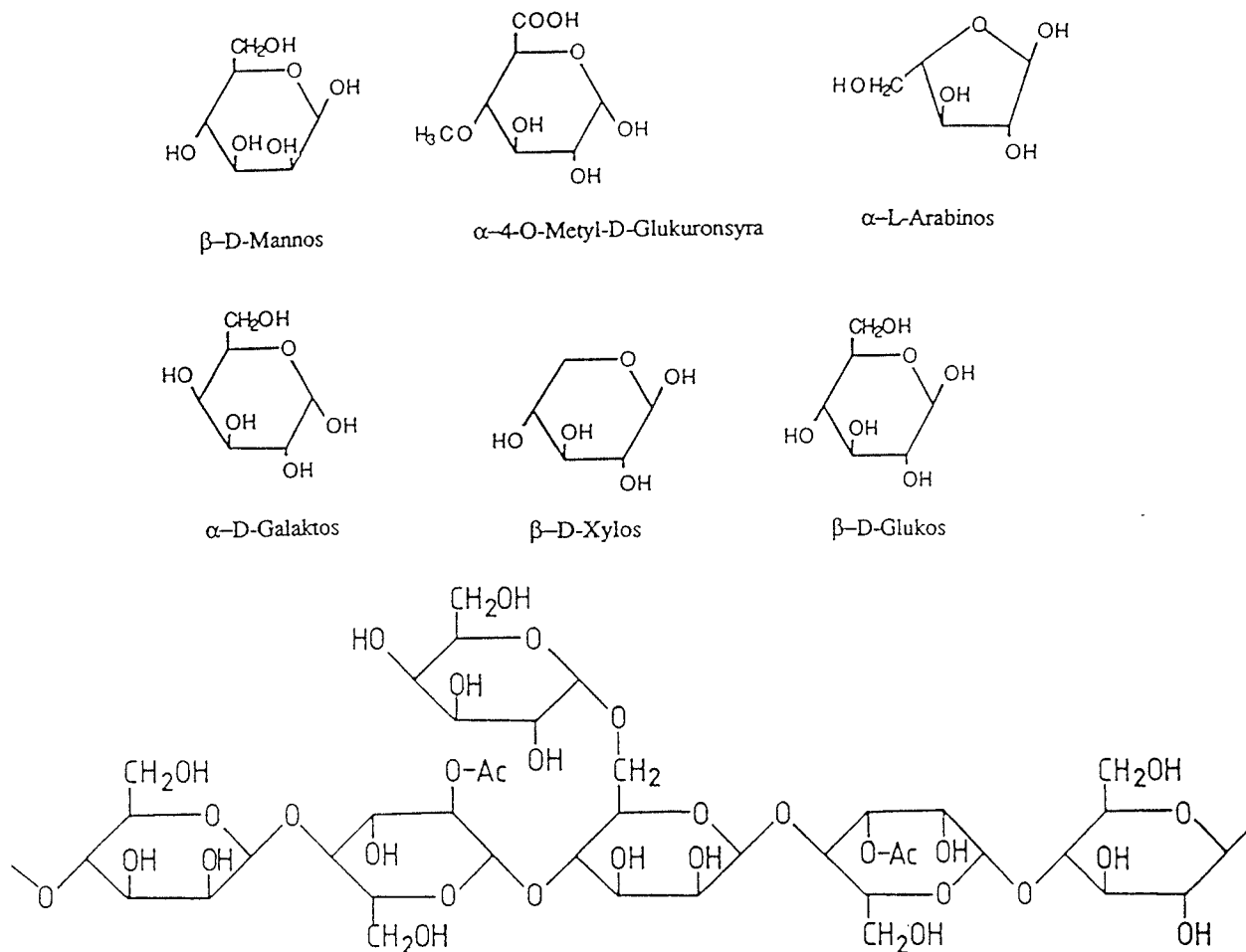
Eftersom hemicellulosamolekylerna är grenade och oregelbundna kan de ej kristallisera. De bildar dock bindningar mellan varandra och till lignin och cellulosa, så i cellväggen är de inte vattenlösliga i någon större omfattning (Wesslén 1996).

Det finns ett stort antal sockerarter som skiljer sig åt genom

- att de ingående hydroxylgrupperna sitter på olika platser.
- att de är 5- eller 6-ringar (pentoser eller hexoser).
- att hela molekylen kan vara vriden åt ena eller andra hållet (D- eller L-former).

Dessutom kan de enskilda sockerarterna bindas till varandra på olika sätt i en polysackarid ( $\alpha$ - och  $\beta$ -konfigurationer). Ett fåtal av alla möjliga sockerarter används för att bilda hemicellulosa. Figur 4 visar hur de vanligaste ser ut. Strukturen och sammansättningen av hemicellulosan skiljer sig mellan olika växter. Barrved innehåller huvudsakligen glukomannan, en sampolymer av ca 20% glukos och 80% mannos. I lövved dominerar hemicellulosan xylan som till största delen är uppbyggd av xylos.

Hemicellulosorna har en stor mängd OH-grupper som är av stor betydelse för fuktsorptionen. Xylaner har även COOH-grupper. Både OH- (metoxyl-) och COOH- (karboxylgrupper) kan utveckla vätebindningar till andra molekyler och vatten. COOH-grupperna (joniska grupper) kan även binda metalljoner, främst  $\text{Na}^+$  och  $\text{Ca}^{2+}$ . I naturlig hemicellulosa binder ungefär hälften av alla COOH-grupperna metalljoner och får då en ökad förmåga att binda vatten vid höga relativa fuktigheter.

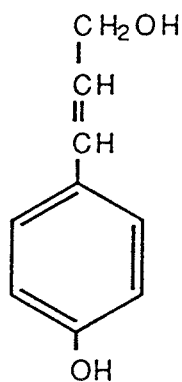


Figur 4: Hemicellulosa. Överst de vanligaste monomererna (sackariderna) i hemicellulosa (Johansson och Lindgren 1990). Underst ett exempel på en del av en hemicellulosamolekyl (galaktoglukomannan, Fengel och Wegener 1984).

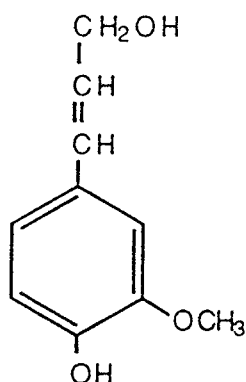
### 1.2.3 Lignin

Lignin byggs upp av monomerer som består av en aromatisk ring, på vilket det sitter en hydroxylgrupp (OH-), en C<sub>3</sub>-kedja (propankedja) samt ingen, en eller två metoxylgrupper (OCH<sub>3</sub>). Olika ligniner innehåller olika halter av dessa tre monomerer och namnges efter namnen på motsvarande grupper utan propankedja: hydroxifenyl, guaijacyl och syringyl. Figur 5 visar monomererna.

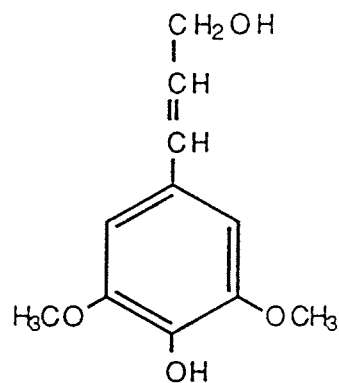
Barrvedslignin innehåller huvudsakligen guaijacylgrupper medan lövvedslignin är uppbyggt av både guaijacyl- och syringylgrupper vilkas andelar varierar starkt mellan olika arter. Tryckved har en hög halt av hydroxifenylgrupper. Uppbyggnaden av ligninet skiljer sig även mellan olika ställen i cellväggen.



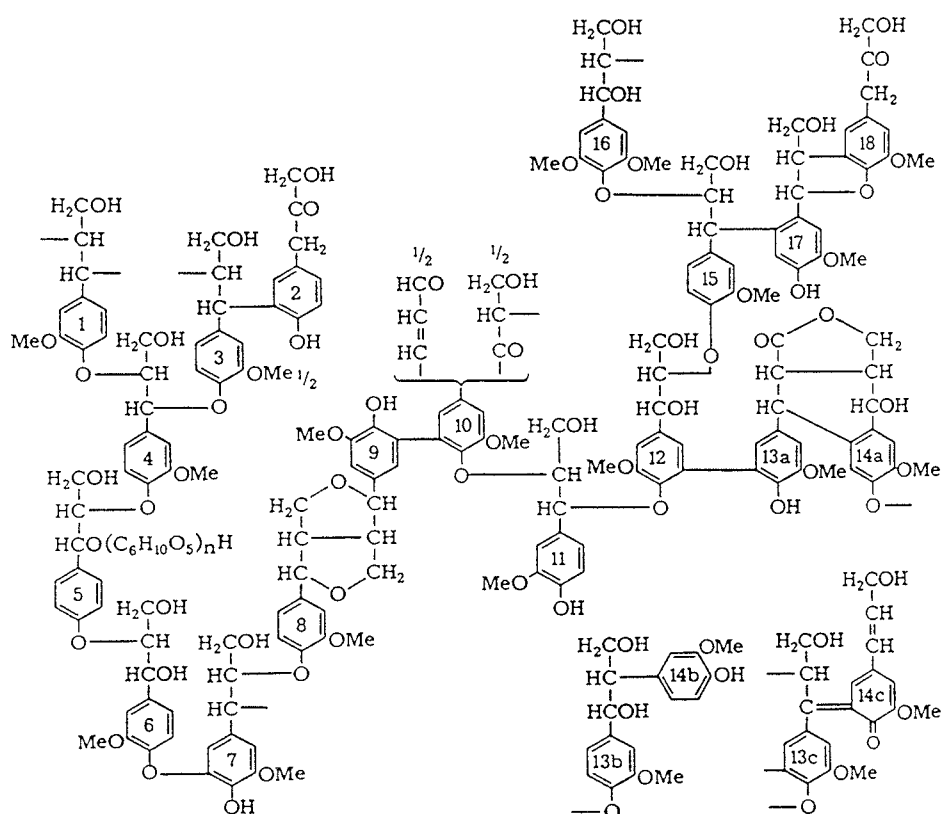
parakumaralkohol  
(hydroxifenyl)



koniferylalkohol  
(guaijacyl)



sinapylalkohol  
(syringyl)



Figur 5: Lignin. Överst de tre monomererna. Namnen inom parentes är gruppernas namn utan propankedjan (Johansson och Lindgren 1990). Nedan en liten del av en ligninmolekyl (Siau 1984 efter Freudenberg).



Ligninstrukturen är tredimensionell, oordnad och komplicerad (Fig. 5), och med ett stort antal olika bindningstyper eftersom det vid polymerisationen bildas ett antal olika reaktiva grupper ur lignolerna som kombineras på ett slumpartat sätt. Antalet fenylgrupper i isolerade ligninmolekyl (DP) brukar anges som 30-500. Dessa värden representerar dock knappast det nativa ligninet som troligen är en mycket större molekyl (Wesslén 1996).

Strukturen och polymerisationsgraden hos lignin är inte helt känd. Detta beror delvis på att det är en slumpmässigt uppbyggd polymer. Man finner dessutom ofta att det extraherade ligninet innehåller en viss andel polysackarider, vilket indikerar att det finns starka bindningar mellan lignin och polysackariderna. Eftersom lignin avsätts utanpå hemicellulosan är det naturligt att dessa kommer att bindas till varandra med relativt svaga van der Waals- och vätebindningar. Man har dock funnit att det även finns starka kovalenta bindningar mellan lignin och hemicellulosa, och kanske även mellan lignin och cellulosa i vissa fall (Parham 1983, Siau 1984).

Lignin karakteriseras oftast efter vilka grundenheter som ingår. Man kan också se vilka funktionella grupper som sitter på grundenheterna (fenolgrupperna). En typisk barrträdslignin kan t.ex. innehålla 95 metoxyl-, 20 fenolisk hydroxyl-, 25 benzyalkohol- och 20 karbonylgrupper per 100 grundenheter (Sjöström 1981). Resultatet från bestämningar av funktionella grupper i lignin beror på den använda metoden att isolera ligninet (se t.ex. Jung och Himmelsbach 1989). Lignin är betydligt mindre hygroskopiskt än hemicellulosa och amorf cellulosa, men flera av de funktionella grupperna kan utveckla vätebindningar till vatten.

Det finns ett antal olika metoder för att extrahera lignin från ved och andra lignocellulosamaterial. Den först utvecklade och kanske mest kända är hydrolys med 72% svavelsyra som löser ut polysackariderna och lämnar kvar s.k. Klason-lignin. En skonsammare metod är den enligt Björkman där man extraherer ligninet med ett neutralt lösningsmedel efter att ha malt preparatet en längre tid. Olika metoder att extrahera lignin ger lignin med olika egenskaper (se t.ex. Christensen och Kelsey 1958).

#### 1.2.4 Andra ämnen

Förutom de ovan nämnda huvudkomponenterna kan lignocellulosafibrer även innehålla andra ämnen: fettsyror, hartssyror, pektin, protein, vax, flyktiga terpenier, hartser och fenoliska ämnen (Parham 1983). Vissa av dessa har en funktion i den levande växten som näringsförråd eller skydd mot skador. Proteinet som främst finns i primärväggen är en rest från den levande cellen.

Man brukar kalla dessa ämnen för extraktivämen. Vilka man får ut och hur stor andel av dem man får ut vid en extraktion beror dock på vilket lösningsmedel man använder och vid vilken temperatur man utför extraktionen. Gräshalm innehåller ofta relativt höga halter av protein. I en studie av Tan et al. (1995) innehöll stam, bladslida och blad av vete 2,5; 4 respektive 9% råprotein (medelvärde 4,5%). Proteinhalten hos vete halm är alltså starkt beroende av vilka delar av veteplantan som finns med i halmen. Hos trä är normalt 2-4% av veden extraktivämen även om betydligt högre värden kan förekomma hos vissa arter och hos skadade träd

Askmängden efter förbränning är ett mått på hur höga halter av icke brännbara ämnen som ett material innehåller. Främst är det kisel ("silica",  $\text{SiO}_2$ ) och andra oorganiska föreningar som blir kvar i askan (polysackarider, lignin och de ovan nämnda organiska föreningarna förbränns till

100%). Gräs kan ha mycket höga halter av kisel. Rishalm innehåller t.ex. upp till 14% kisel och lämnar närmare 20% aska vid förbränning. Vetealm ger också mycket aska (3-7% kisel och 4,5-9% aska). Trä ger mindre än 1% aska (Atchison 1983a).

### 1.3 Cellväggens bildning och struktur

Alla växter består av celler. Levande celler består av tunna membran och innanför dem ett antal 'organeller' som har olika uppgifter: syrerespitation, celldelning, lagring av näring, transport av näring och avfallsprodukter etc. Membranet är uppbyggt av två lager lipider som är vända mot varandra (se Fig. 6).

Bildningen av cellväggen styrs av komplicerade förlopp i de levande cellerna. I korthet kan dessa sammanfattas i följande steg för de grundenheter ("precursors") som skall bilda den färdiga polymeren (cellulosa, hemicellulosa eller lignin) i cellväggen:

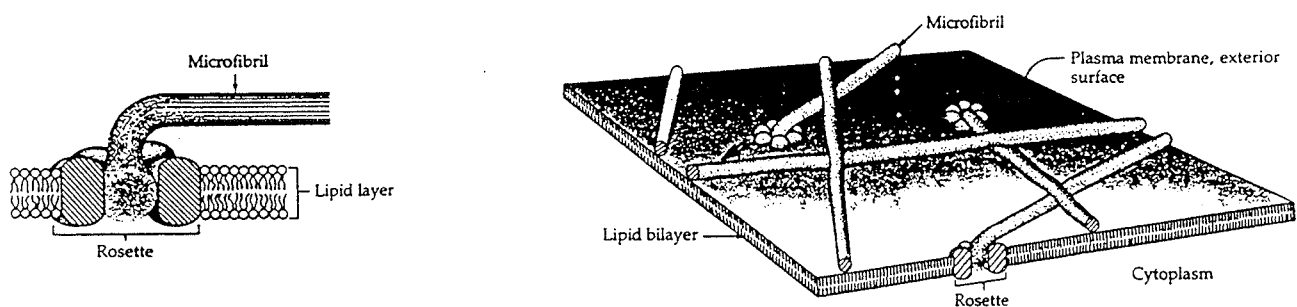
1. De tillverkas av cellen.
2. De transporteras till cellväggen.
3. De aktiveras så att de blir reaktiva.
4. De kopplas på den växande polymeren.

Som ett exempel kan nämnas att vid bildningen av cellulosa är det UDP-glukos som bildas i cellen. Detta är en aktiverad form av glukos som består av glukos bundet till ett fosfat (uridin trifosfat). När denna molekyl når polymerisationsstället kopplas fosfaten av och den resterande reaktiva glukosen binds till polymerkedjan (Sjöström 1981). Den verkliga processen innehåller ett stort antal steg som till stor del styrs av enzymer som katalyserar de olika reaktionsstegen, dvs ser till att rätt reaktioner sker med hög frekvens.

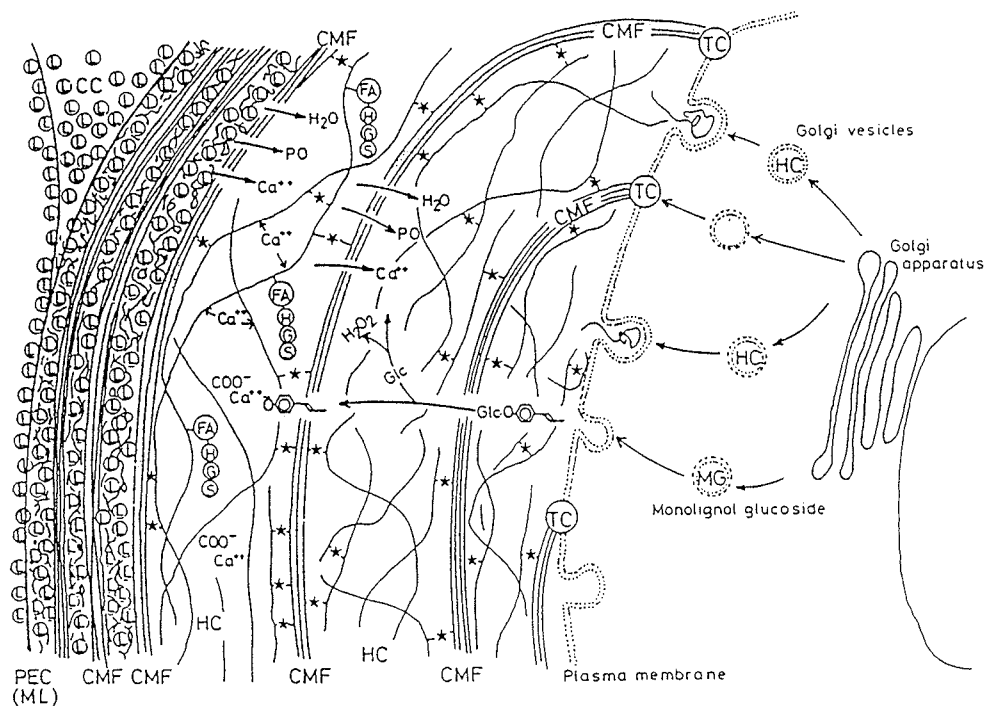
I växtceller bildas ofta en primär cellvägg av cellulosa och hemicellulosa hos de levande cellerna. Det ger växten styrka och styvhet. Bildningen av cellulosa antas numera ske i små cellulosa-syntetiserande s.k. rosetter som flyter omkring i cellmembranen (Fig. 6 och 7). Från cellens insida matas rosetterna med reaktiva glukosenheter som i själva rosetten ordnas till cellulosakedjor som trycks ut på membranets utsida. Man antar att det ur varje rosett kommer en mikrofibrill som fäster på utsidan, så att rosetterna tvingas röra sig på membranets yta. Detta är möjligt eftersom det dubbla lipidskiktet som membranen består av har en flytande konsistens.

Vid primärväggsbildningen rör sig rosetterna slumpmässigt och primärväggen kommer därför att bestå av oordnade cellulosa-mikrofibriller. I celler som skall bli fibrer bildas innanför den tunna primära cellväggen en tjock sekundär cellvägg med flera skikt (se Fig. 2). Dessa avsätts inte slumpmässigt utan med olika vinklar mot fiberns axel i de olika skikten. Det är ännu inte helt klarlagt hur rosetterna styrs för att få denna regelbundna struktur. Möjligtvis leds de av organeller inne i cellen (Sjöström 1981).

Figur 7 visar en mycket schematisk och förenklad bild av förloppen vid cellväggens bildning. Hemicellulosan bildas enligt denna beskrivning parallellt med cellulosan. Det är snarast så att cellulosa-mikrofibrillen matas ut i ett mycket uppsvällt nätverk av hemicellulosa. Det är först senare, vid lignifieringen, som detta nätverk krymper samman och får en högre densitet och fastare struktur.



Figur 6: Bildningen av den primära cellväggen. Mikrofibrillerna bildas i de cellulosasyntetiserande rosetterna (Giddings et al. 1980).

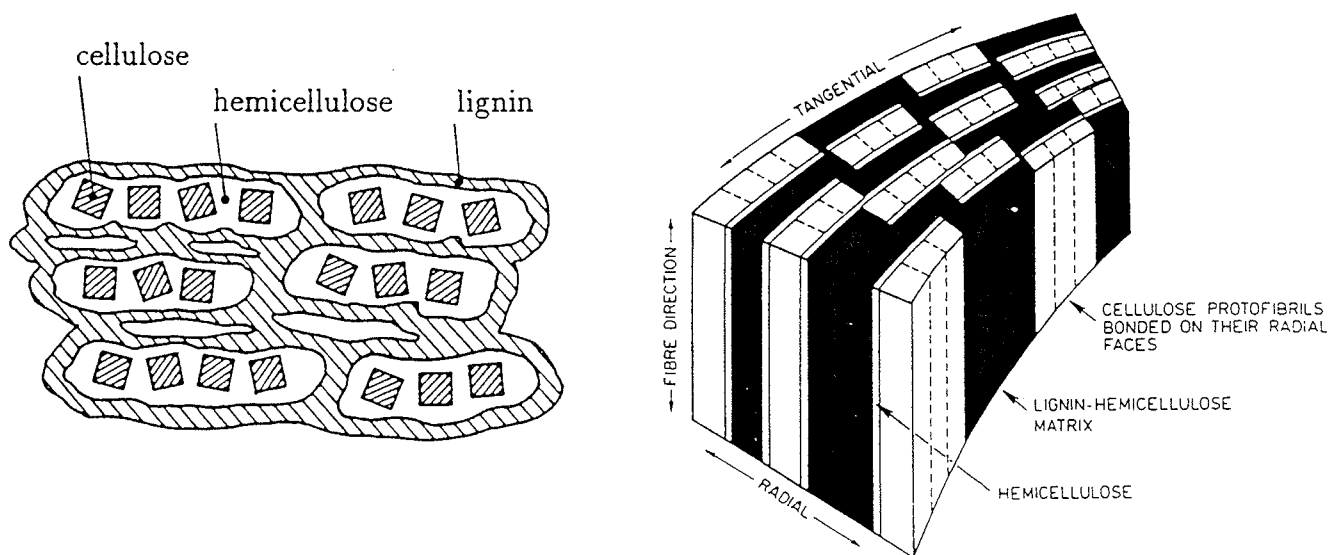


Figur 7: Schematisk beskrivning av vedcellväggens bildande (Terashima et al. 1993). Till höger syns Golgi-organellerna där grundenheterna för cellulosa och lignin bildas. Cellulosamikrofibrillen (CMF) bildas i rosetterna (TC, "terminal complex"). Hemicellulosan (HC) bildas parallellt i en icke namngiven typ av struktur. Observera att HC-nätverket är mycket uppsvällt. Vid bildningen av lignin (L) i cellväggen lämnar en stor del av vattnet ( $H_2O$ ) den krympande strukturen. Lignifieringen börjar i mittlamellen (ML). Intra- och intermolekylära vätebindningar är markerade med stjärnor.

Lignifieringen av cellväggarna börjar i hörnen på primärväggen och i mittlamellen innan cellulosa-syntesen är klar på insidan av cellväggen. Ligninbildningen börjar med att de olika grundenheterna (se Fig. 5) bildas av glukos genom komplicerade enzymatiska reaktioner som delvis skiljer sig mellan ved- och gräslignin. Dessa grundenheter görs sedan reaktiva (fenoxylradikaler) och slår sig samman till s.k. lignoler som består av ett fåtal fenolgrupper. Lignolerna växer inte vidare själva utan binds slumpmässigt till den växande ligninmolekylen (Sjöström 1981). Eftersom ett antal olika fenoxylradikaler bildas kommer det finnas en stor mängd möjliga lignoler. Därför blir ligninmolekylen komplicerad och oregelbunden. Lignin är ett av de få exemplen på slumpmässig polymerisation i naturen.

Notera att en cellvägg växer inåt. I extrema fall kan den växa så mycket att det knappt blir något hålrum kvar i mitten. Fiberns uppgift blir då enbart att ge styrka åt växten. De flesta fibrer har dock ett tydligt hålrum i mitten (lumen) för transport av vatten och näringsämnen. I cellväggarna bildas det porer mellan intilliggande fibrers lumen så att kontinuerliga transportvägar uppstår genom växten (Fig. 1).

Fiberväggarnas mikrostruktur avspeglar den ordning i vilken de ovan beskrivna processerna sker. Figur 8 visar två modeller av strukturen hos en träcellvägg. Cellulosamikrofibrillerna ligger inbäddade i hemicellulosa, som i sin tur omsluts av lignin. Ligninet ligger huvudsakligen i tangentiella områden runt fibern (extraktion av lignin ur en cellvägg minskar dess tjocklek, men inte dess omkrets). Notera att de olika polymererna inte är blandade utan existerar var för sig. Detta resulterar i att trämaterialen uppvisar de enskilda polymerernas mekaniska egenskaper (Salmén 1991). Elasticitetsmodulen bestäms huvudsakligen av de styva cellulosamikrofibrillerna, medan svällningsegenskaperna till stor del bestäms av hemicellulosan (Salmén 1985).



Figur 8: Två modeller för cellväggens struktur. Till vänster (ett snitt vinkelrätt mot fiberriktningen) enligt Salmén (1991, figuren från Wadsö 1993). Till höger enligt Kerr och Goring (1975).

## 1.4 Cellväggens nedbrytning

En kort översikt över mekanismer som kan bryta ned cellväggen. På samma sätt som cellväggens uppbyggnad är en funktion av dess bildning, kan de sätt på vilken cellväggens kan brytas ned ge information om dess uppbyggnad.

### 1.4.1 Mikrobiologiskt angrepp

Det finns inga djur som kan bryta ned och tillgodogöra sig cellulosa, hemicellulosa eller lignin. De få djurarter som verkar leva på trä (termiter och andra vedförstörande insekter) får alla hjälp av mikroorganismer i sina matsmältningskanaler för att göra detta. Bland mikroorganismerna är det främst rötsvamparna som har förmåga att bryta ned fibrer. Andra svampar (mögel- och blånads-svampar) och bakterier (t.ex. vid våtlagring av virke) lever på lösliga sockerarter och i vissa fall på mycket lättnedbrutna komponenter som tunna pormembran.

Rötsvamparna delas ofta in i tre grupper som angriper vedceller på olika sätt (nedanstående delvis från Shimada och Takahashi 1991):

**Brunrötesvampar** bryter enbart ned S2-skiktet genom att utsöndra nedbrytande ämnen som diffunderar in i cellväggen. S3-skiktet angrips inte. Brunrötesvampar bryter enbart ned polysackariderna och föredrar ofta barrved framför lövved. I denna grupp ingår hussvampen och källarsvampen som är vanliga vedförstörare i byggnader. Angrepp av brunröta ger snabbt en mycket snabb sänkning av hållfastheten.

**Vitrötesvampar** utsöndrar nedbrytande enzym i lumen som angriper först S3, och sedan även S2 och S1 skikten. Cellväggar utsatta för angrepp från vitröta blir därför succesivt tunnare. Vitrötesvampar bryter ned både polysackarider och lignin. Vitrötesvampar angriper huvudsakligen löv- virke i naturen. Angrepp av vitröta går långsammare än angrepp av brunröta eftersom de mycket stora enzymmolekylerna som vitrötesvamparna använder inte kan diffundera in i veden utan succesivt måste bryta ned cellväggen utifrån.

**”Soft-rot”** (mögelröta) angriper med sitt mycelium mikrofibrillerna i S2-lagret. Kvar efter ett angrepp blir hål i cellväggen där mikrofibrillerna tidigare fanns. Soft-rot bryter huvudsakligen ned polysackarider i mycket våta miljöer (våtlagrat timmer etc.).

Vid nedbrytningen av polymera molekyler använder svamparna enzym och andra ämnen som delar upp de stora polymermolekylerna i succesivt mindre och mindre enheter. Sättet på vilket nedbrytningen sker skiljer sig åt mellan olika svampar. Barrasa et al. (1995) beskriver t.ex. nedbrytningsmönstret hos två olika vitrötesvampar. Hos den ena svampen sker nedbrytningen hos de delar av cellväggen som är i kontakt med svampens hyfer, medan det hos den andra verkade ske en nedbrytning på distans.

För svampar är kristallin cellulosa ett mer svårnedbrutet material än amorf cellulosa och hemicellulosa. De börjar därför med att bryta ned de senare. Lignin är ett ännu mer svårnedbrutet material som kräver speciella enzym hos svampen för att kunna sönderdelas. Lignininnehållet ger på så sätt ger cellulosa och hemicellulosa ett visst skydd mot angrepp, vilket säkert är en anledning till att växter med lignin har varit så framgångsrika i utvecklingshistorien.

I jämförelse med andra näringskällor är trä rikt på kol, men fattigt på kväve. Detta ställer stora krav på att rötsvampar skall kunna recirkulera det kväve som finns för att hålla igång nedbrytningsprocesserna. Detta är faktiskt en sak mikrobiologisk nedbrytning har gemensamt med cellväggens bildning, eftersom det även där krävs mycket effektiva processer som recirkulerar det kväve som krävs för att hålla igång uppbyggnadsprocesserna (Shimada och Takahashi 1991).

#### 1.4.2 Massaframställning

Tabell 5 ger en översikt över olika metoder att framställa massa. De huvudsakliga målen med massaframställning är att separera fibrerna från varandra och att minska halterna av hemicellulosa och lignin (lignin gör papper sprött och ljuskänsligt). Vid alla massaprocesser förändras dock även cellulosan (Wesslén 1996)

Vid framställningen av mekanisk massa mal man helt enkelt fibrerna. Sker processen vid förhöjd temperatur får man termomekanisk massa (TMP). Vid den kraftiga mekaniska bearbetningen skadas samtliga komponenter i cellväggen (även cellulosa), men ligninet avlägsnas inte.

Vid kemisk massaframställning upphettas lignocellulosamaterialet under tryck med kemikalier som främst skall bryta ned ligninet. Eftersom liginhalten är högst i mittlamellen gör detta att fibrerna sedan lätt kan separeras. Eftersom kemikalierna till en viss del även angriper cellulosan avbryter man i allmänhet processen vid en resthalt av 4-5% lignin.

Huvudmålet med både sulfit- och sulfatkokning är att avlägsna lignin, men även de andra komponenterna angrips i viss utsträckning. Vid sulfitkokning är pH mycket lågt och polysackariderna hydrolyseras så att deras polymerisationsgrad sänks. Hos hemicellulosorna spaltas förgreningarna snabbt av. Vid sulfatkokning är pH mycket högt och cellulosamolekylerna förkortas något. Hemicellulosan spaltar av sidogrupper och kan då till viss del kristallisera.

Vid en efterföljande blekning bryts ligninet ned till mindre fragment som kan separeras från resten av massan. Man kan även bleka genom att enbart ta bort de molekyllgrupper på ligninet som ger upphov till den mörka färgen i oblekt massa.

Tabell 5: Olika metoder att framställa trämassa (Wesslén 1996). Utbytet är andelen av veden som finns kvar som massa efter processen.

massatyp	framställningssätt	användning	utbyte %
mekanisk massa	våt eller torr mekanisk bearbetning	tidningspapper	100
halvkemisk massa	behandling med kemikalier och mekanisk bearbetning	tidningspapper, kartong	60-70
kemisk massa	sulfit- eller sulfatkokning	allt slags papper	45-50
derivatmassa	sulfatkokning och hydrolys	viskos, cellulosaderivat	30-35

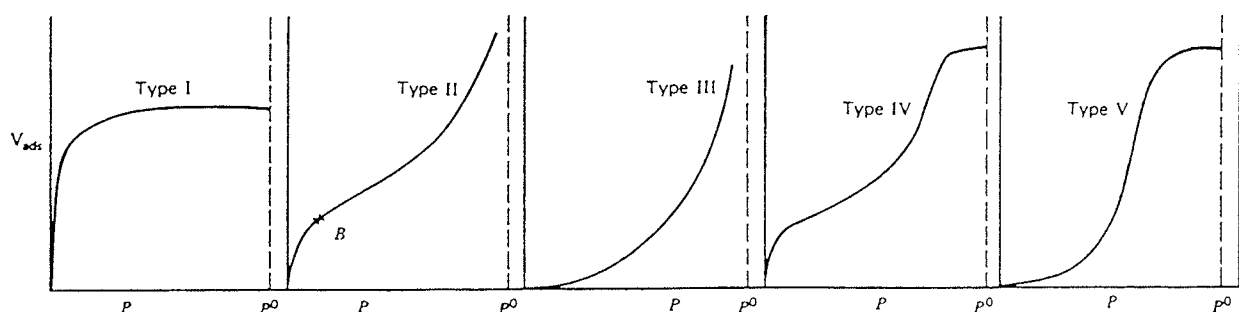
## 2. Lignocellulosors fuktupptagning

### 2.1 Inledning

Sorption kan ske både från gas- och vätskefas. Här behandlas huvudsakligen adsorption av vattenånga i gasfas.

Fuktupptagning hos fasta material beskrivs vanligtvis som sorptionsisotermer (jämviktsfuktkurvor) där mängden upptagen fukt avses som funktion av luftens fuktighet. Sådana kurvor har mätts för de flesta hygroskopiska material: byggnadsmaterial, livsmedel, textilier etc. Isotermer är lätta att förstå och mäta, men en fullständig sorptionsfunktion innehåller (förutom fuktkvot  $u$  och relativ fuktighet  $\phi$ ) även temperaturen  $T$ . En isotherm kan uttryckas som  $u_T(\phi)$  (dvs.  $u$  som funktion av  $\phi$  vid konstant  $T$ ). Två alternativa sätt att beskriva sorptionen är  $u_\phi(T)$  (isobarer) och  $\phi_u(T)$  (isosterer). Dessa är dock svårare att bestämma eftersom de kräver att man mäter fuktupptagningen vid flera temperaturer.

Brunauer gjorde tidigt en uppdelning av isotermer i fem typer, som visas i Fig. 9. Exempel på adsorbent-adsorbat-system som uppvisar dessa olika typer av isotermer ges i Tabell 6. Lignocellulosa och andra biopolymerer är oftast av typ II.



Figur 9: Olika typer av sorptionsisotermer enligt Brunauer (1944).

Tabell 6: Exempel på adsorbent-adsorbat-system som uppvisar de fem typerna av isotermer i Fig. 9.

typ	adsorbent	adsorbat	temperatur	referens
I	träkol	ammoniak	0°C	Titoff (1910)
	träkol	etylklorid	0°C	Goldmann och Polyani (1928)
II	silikagel	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	-200°C	Brunauer and Emmett (1937)
	silikagel	SO <sub>2</sub> , butan	0°C	Brunauer and Emmett (1937)
	trä	vattenånga	10-55°C	Kelsey (1957)
	betong	vattenånga	20°C	Ahlgren (1972)
III	silikagel	bromin	-80°C	Reyerson och Cameron (1935)
IV	järnoxidgel	bensen	40°C	Lambert och Clark (1929)
V	vattenånga	kol (kokos)	100°C	Coolidge (1927)



## 2.2 Mätmetoder

Sorptionsisotermer kan mätas med olika metoder:

- Det vanligaste sättet för större provkroppar av byggnadsmaterial, livsmedel etc. är att man placerar dem i olika konstanta RF och mäter deras vikt vid jämvikt. Väl definierade RF genereras oftast med mättade saltlösningar men det är även möjligt att använda svavelsyra vid olika koncentration eller olika typer av "mekaniska" RF-generatorer. Denna typ av mätningar tar ofta lång tid, både för att man ofta använder rätt stora prov och för att fuktgeneratorns kapacitet kan vara begränsad. Vägningen sker ofta utanför den väl kontrollerade miljön. Ofta måste man använda stora prov eftersom små prov skulle störas för mycket av tas ut ur sorptionskammaren för att vägas.
- För mindre prov av t.ex. textilier, polymerer och läkemedel utför man ofta mätningen i ett vakuumsystem. Provet vägs med en kvartsfjäder (se t.ex. Kelsey 1957) eller med en mikrovåg och RF mäts genom att man mäter vattenångtrycket. Fuktkvoten hos provet ändras genom att man tillför eller bortför fukt genom vakuumsystemet. Sådana kommersiella utrustningar är ofta kopplade till en dator så att man kan godtyckligt kan styra fuktförloppen.
- För mätning av adsorption av kvävgas och andra gaser vid låga temperaturer (för ytbestämning enligt BET-teorin) används en vakuumutrustning utan våg. Man har två delsystem med mycket väl kända volymer: ett som man först för in en mängd gas i och ett (med provet i) dit man sedan låter gasen strömma. Genom att man mäter trycken i båda delsystemen kan man bestämma både mängden adsorberad gas och ångtrycket vid olika tillstånd (se t.ex. Davies et al. 1973).
- En helt ny metod (Wadsö och Wadsö 1996) bygger på att man kontinuerligt mäter värmeeffekten när det vatten avdunstar som sedan adsorberas på ett finfördelat materialprov. Med metoden kan kontinuerliga adsorptionsisotermer mätas.

Gemensamt för alla metoder är att man måste relatera fuktupptagningen till ett referenstillstånd. Oftast använder man torrt prov som referenstillstånd. För att få torrvikten torkar man oftast vid ca. 100°C tills vikten är konstant. Det är även möjligt att torka över olika torkmedel eller med vakuum (se nedan).

Mätningar av sorptionsisotermer kan vara behäftade med olika typer av fel beroende på att en mätning inte har varit tillräckligt noggrann. Även resultaten från väl utförda mätningar kan skilja sig åt då resultatet av en mätning beror på hur den har utförts. Nedan redovisas ett antal problem med mätningar av sorptionsisotermer:

- **Hysteres.** Isotermerna vid uppfuktning och uttorkning har olika utseende p.g.a. hysteres (se Fig. 10). Det är därför viktigt att noga ange om sorptionsmätningar är gjorda med adsorption eller desorption. Man bör alltid ange provets fukthistoria när man presenterar mätresultat.
- **Historieberoende.** Fukthalten vid jämvikt med en viss RF beror även på hur denna fukthalt har uppnåtts. Sorption i många små steg leder t.ex. till en lägre fuktkvot för trä än sorption i ett stort steg, fastän de slutliga RF-nivåerna är desamma (Christensen och Kelsey 1958).
- **Temperaturberoende.** Fuktupptagningen vid en viss RF minskar något då temperaturen höjs. Sett på ett annat sätt så ökar luftens jämvikts-RF om temperaturen stiger vid konstant fuktkvot.

- **Uppnådd jämvikt.** Sorptionsisotermen skall mätas vid jämvikt, men det är inte lätt att veta när man är tillräckligt nära jämvikt för att avsluta sina mätningar. Ofta används helt godtyckliga kriterier för att bedöma när sorptionen är färdig, t.ex. att vågens sista siffra inte ändras på 48 h.
- **Noggrannhet i RF.** Vid de två först beskrivna metoderna ovan så är vägningen ofta noggrannare än RF-genereringen. Temperaturskillnader mellan provet och den plats där RF genereras (saltet eller RF-generatorn) kan ge stora fel: en temperaturskillnad på 0,1°C ger ett fel i RF på 0,5% vid 90% RF. Man bör kontrollera att värmekällor (fläktar, omrörare, belysning) inte ger upphov till temperaturskillnader i utrustningen.
- **Salter.** Använder man salter för att generera RF så får man räkna med att dessa oftast har en osäkerhet på  $\pm 0,5\%$  (Greenspan 1977). Här kan också nämnas att saltlösningar utan omrörning inte bör användas så att de torkas ut kraftigt eftersom de då kan få en yta av torkat salt. Ibland kan man även se att saltkristaller 'klättrar' på varandra eller på kanten av en behållare. Man bör också tänka på att de flesta mättade saltlösningar är starkt korrosiva. Använd glas eller plast av laboratoriekvalité.
- **Tidsberoende fuktupptagning** ("non-Fickian behavior"). Det har visat sig att i naturliga polymerer som trä (Christensen och Kelsey 1959, Wadsö 1994a) kan fuktupptagningen till jämvikt ibland bli orimligt lång; flera månader även för små prov. Fenomenet är välkänt för syntetiska polymerer under glasövergångstemperaturen ("glassy polymers", Crank 1975 s. 254, Wadsö 1994b) och beror troligtvis på att polymerer i det tillståndet inte snabbt kan anpassa sig till ändrade förhållanden (t.ex. svälla). Ändringar sker istället långsamt genom krypningsliknande processer. Det finns anledning att tro att problemen med tidsberoende fuktupptagning för trä är störst för försök som utförs vid mycket väl kontrollerade (konstanta) förhållanden, kanske p.g.a. att temperatur- och fuktvariationer påskyndar sorptionsförloppet (Håkansson 1995).
- **Höga RF.** Det är svårt att mäta fuktupptagningen över 95% RF eftersom små ändringar av RF leder till stora ändringar i fuktkvoten ( $\Delta u / \Delta \phi$  är mycket högt vid höga RF).
- **Extraktivämen.** Sorptionsegenskaperna hos de huvudsakliga beståndsdelarna i en typ av biologiskt material (t.ex. trä) är troligtvis mycket konstanta. Däremot kan det finnas skillnader i form av mindre mängder av extraktivämen, t.ex. oorganiska salter och hartser. Vid omvandlingen av splintved till kärnved inlagras t.ex. hydrofoba och fungicida ämnen i furuved. Dessa kan påverka sorptionsisotermen, ofta så att höga halter av extraktivämen sänker isotermen (Wangaard och Grandos 1967).
- **Torrvikten.** Olika metoder att bestämma torrvikten leder till något olika fuktkvoter. En anledning är att vissa extraktivämen förångas vid torkning vid förhöjd temperatur. För vissa material (cementpasta) skadas den inre adsorberande strukturen vid torkning under en viss nivå. Det är dock ej känt att lignocellulosors struktur skulle ändras av låga RF. Tabell 7 visar på uppskattningar av olika torkmetoders effektivitet.
- **Förbehandling.** Sorptionsisotermen för trä och andra biologiska material ändras vid många av de mer eller mindre normala processer som det utsätts för. Högtemperaturtorkning sänker t.ex. hygroskopiciteten (Salamon et al. 1975) och isotermen för tidigare torkat material skiljer sig ofta från isotermen för otorkat material (Skaar 1988, s. 24).

Det är svårt att ange osäkerheten hos sorptionsisoterner, men det är min uppfattning att det kan skilja flera fuktkvotprocent vid höga fuktigheter mellan adsorptionsisoterner mätta på samma material, men på helt olika sätt. Mäter man på samma sätt bör skillnaderna bli mindre.

Tabell 7: Uppskattningar av olika torkmetoders effektivitet. För torkmedlen är även fuktkvoten ( $u$ ) angiven vid vilken RF-värdet gäller. För  $\text{CaCl}_2$  och  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  motsvarar detta ett monohydrat. Observera att  $\text{CaCl}_2$  köpt som torkmedel kan innehålla upp till 4% vatten. Vid snabba torkprocesser kan inte hela torkkapaciteten utnyttjas p.g.a. inre motstånd mot fukttransport.

torkning...	förutsättningar	RF / %	referens
vid 60°C	60°C, ånghalt 7 g/m <sup>3</sup>	5	
vid 100°C	100°C, ånghalt 7 g/m <sup>3</sup>	1	
med $\text{CaCl}_2$	20°C, $u < 0,16$	<1,5	Kirk och Othmer (1979)
med $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	20°C, $u < 0,16$	<0,003	Copeland och Bragg (1954)
med silikagel	25°C, $u = 0,02$	0,5	Kirk och Othmer (1979)
med silikagel	25°C, $u = 0,10$	10	Kirk och Othmer (1979)

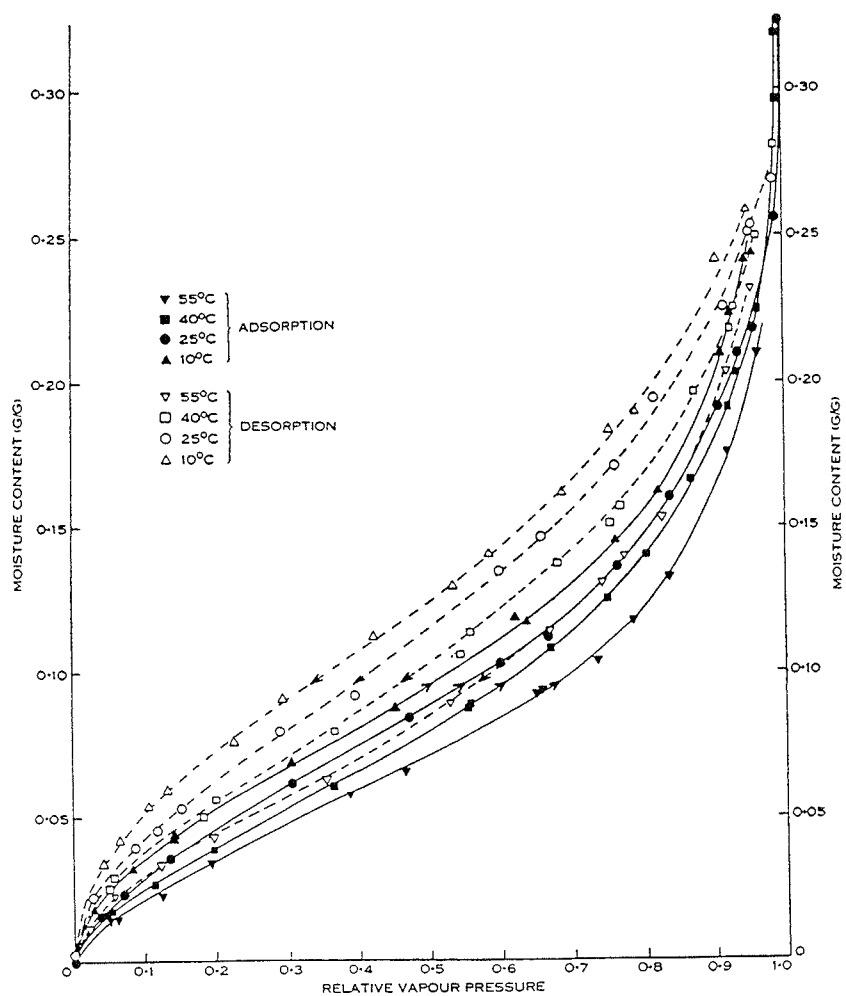
### 2.3 Mätningar av sorptionsisotermer

Här redovisas ett urval sorptionsisotermer mätta på lignocellulosor och andra biologiska material. För sammanställningar av sorptionsisotermer hänvisas till Hansen (1986, främst byggnadsmaterial) och VDMA (1973, livsmedel).

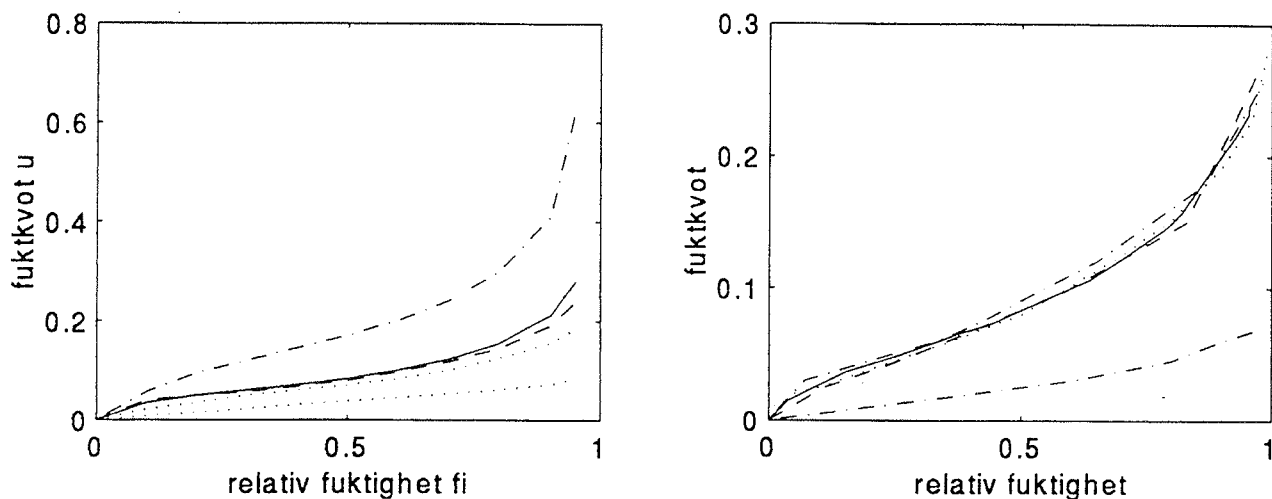
Ett mycket stort antal sorptionsisotermer har mätts på olika trämaterial, huvudsakligen barrvirke. Dessa isotermer är relativt lika. Eftersom mätningar av sorptionsisotermer kan ha upp till några procents osäkerhet i fuktkvoten finns det ingen anledning att dra någon annan slutsats än att fuktupptagningen hos själva cellväggen (cellulosa + hemicellulosa + lignin) inte nämnvärt skiljer sig åt mellan olika träslag (jmf. mätningar på träpolymerer nedan). Figurerna 10 och 11 visar sorptionsisotermer för trä.

En av de mest använda träisotermerna är den som är given i "Wood Handbook" (USDA 1955). Denna isoterm är tabellerad för olika temperaturer och ägnar sig därför väl åt passningsförfaranden. Tyvärr är den troligtvis en sammanställning av ett antal olika isotermer; en sorts medelisoterm för trätorkning. Många gånger är det nog bättre att använda en annan isoterm som man vet är mätt under goda förhållanden (exempelvis Kelsey 1957).

Man har mätt sorptionsisotermer för de enskilda huvudkomponenterna hos trä. Figur 11 visar isotermer mätta på trä och träpolymerer. Enligt Christensen och Kelsey (1958) och Takamura (1968) kan man sätta samman en isoterm för hela cellväggen genom att ta sorptionsisotermerna för de enskilda vedkomponenterna i proportion till deras förekomst i väggen. Eftersom vedkomponenternas inre ytor, porositet och andra formparametrar måste förändras kraftigt när de isoleras indikerar detta att det till stor del är molekylstrukturen hos vedparametrarna, t.ex. antalet OH-grupper, som bestämmer sorptionen. Resultatet bör endast ses som en indikation eftersom en polymerekyl kan förändras när den separeras från sitt sammanhang i cellväggen. Detta gäller särskilt för lignin som uppvisar stora skillnader i sorptionsbeteende beroende på hur det är framtaget (Christensen och Kelsey 1958).

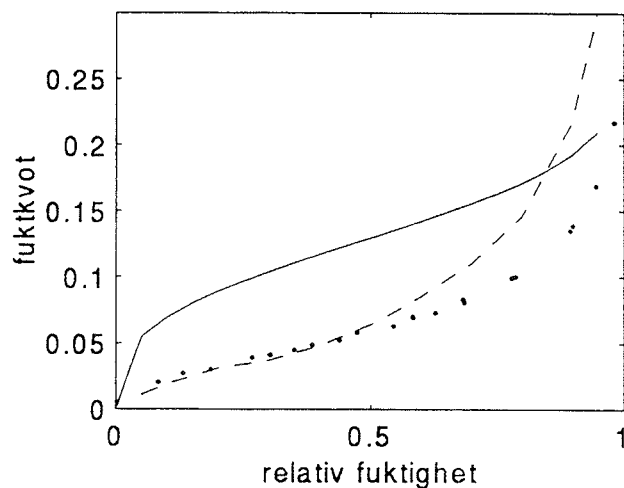


Figur 10: Adsorptions- och desorptionsisotemer vid fyra temperaturer för trä (Kelsey 1957).



Figur 11 : Adsorptionsisotermer mätta för trä och träpolymerer vid 25°C. Till vänster mätningar på trä och träpolymerer (Christensen och Kelsey 1959): trä (—), cellulosa (- - -), hemicellulosa (- . - .) och lignin isolerat med två olika metoder (· · · ·). Till höger några olika träsorptionsisotermer: eukalyptus (—, Christensen och Kelsey 1958); bok (- - -, Sellevold et al. 1975); bok (· · · ·, Weichert 1963); silvergran, den undre kurvan från ett acetylerat prov (- . - ., Popper och Bariska 1972).

Figur 12 ger tre exempel på isotermer mätta för några andra material med biologiskt ursprung. Liksom de flesta isotermer för sådana material är de av typ II.



Figur 12 : Sorptionsisotermer för ett olika material med biologiskt ursprung. Råbomull vid 20°C (—, Urquhart och Williams 1924); vetehalm vid 20°C (—, uträknad med sorptionsmodell anpassad till mätningar av O'Dougherty et al. 1995); kex (- . - ., livsmedel, "Mariekek", Baumgardt 1960).

## 2.4 Isoterm-modeller

Det har utvecklats ett stort antal sorptionsmodeller (ekvationer) baserade på olika antagande. Här ges endast en överblick över dessa då det finns ett antal artiklar med tester av och diskussion kring olika isothermekvationer för biologiska material (Venkateswaran 1970, Chirife and Iglesias 1978, Boquet et al. 1978, Boquet et al. 1979, Simpson 1980, Van den Berg och Bruin 1981, Skaar 1988, Avramidis 1989, Sun och Woods 1994).

Det bör ställas två krav på en använd isothermmodell:

1. Den bör bygga på fysikaliskt rimliga antaganden.
2. Den bör gå att passa till en uppmätt isoterm i den delen av RF-området där den antas gälla.

En genomgång av litteraturen ger vid handen att de flesta modeller är utvecklade huvudsakligen på grundval av de fysikaliska fenomen man tror är verksamma (krav 1). Användningen av isothermekvationerna är dock nästan enbart som ett hjälpmedel vid kurvpassning (krav 2). I de artiklar som publicerats med jämförelser mellan olika isothermekvationer diskuteras huvudsakligen hur väl de passar olika materials isotermer. Tyvärr vet vi nog för lite idag för att kunna föra en utförlig diskussion om vilka fysikaliska antaganden en modell för t.ex. lignocelluloser bör bygga på.

Följande punkter är bra att ha i minnet vid diskussion av isothermmodeller:

- Ofta passar mätta data ungefär lika väl till ett antal olika isothermekvationer med helt olika bakgrund. Adamson (1990, p. 623) ger ett exempel där BET, en polarisationsmodell och en potentialmodell ger lika god passning.
- Många modeller utvecklade med olika fysikaliska teorier ger upphov till samma ekvationer men med olika tolkning av de ingående konstanterna (Boquet et al. 1980).
- Det finns ekvationer med olika antal ingående (passnings-) konstanter (se Tabell 9). Oftast passar en ekvation med fler konstanter bättre än en med färre konstanter.
- Det är inte alltid bra att en ekvation kan passa en uppmätt isoterm väldigt väl. Om den har många konstanter anpassar den sig alltför väl till mätvärdena inklusive deras experimentella spridning. Det är oftast bättre med en 'stum' isoterm (få konstanter) som har rätt form. Resultatet blir då en typ av medelisoterm.
- Vissa ekvationer innehåller temperaturen som en variabel. Avramidis (1989) testade fyra sådana ekvationer på USDA (1955) isothermen för trä. För andra ekvationer har man räknat ut hur de ingående 'konstanterna' varierar med temperaturen (se t.ex. Liu 1989).
- Modeller som innehåller sorptionsvärmets temperaturberoende (och vice versa) eftersom sorptionsvärmets och isothermens temperaturberoende är relaterat genom Clausius-Clapeyrons ekvation (se kap. 3).
- De flesta sorptionsisotermer för lignocelluloser, textilier och livsmedel är ganska lika: de börjar vid  $\phi=0$  och  $u=0$ , har formen av ett svagt svängt bakvänt S, och går till  $\phi=1$  och  $u=u_{\max}$ , där  $0,1 < u_{\max} < 0,4$ . De ekvationer som är aktuella passar alla hyggligt en sådan kurva med optimalt val av parametrar.
- Mätningar av sorptionsisotermer är inte en exakt vetenskap. Som diskuterats ovan finns det ett flertal felkällor. När skillnaderna är små är det meningslöst att säga att en isoterm passar bättre än en annan.

- De flesta isothermmodeller modellerar sorptionen från 0 till 100% RF som samma fysikaliska fenomen. Detta begränsar deras trovärdighet om man vet att det är olika fenomen som ger sorptionen vid olika fuktnivåer. Det är lämpligt att begränsa RF-intervallet där man försöker passa och använda en isotherm. Framförallt skall man inte kräva att en isotherm skall klara av att passa mätvärden upp till mycket höga RF.
- Många isothermerekvationer är utvecklade under antagandet att det finns *en* typ av primära bindningsplatser på en yta, dvs. att ytan som sorptionen sker på är homogen. Eftersom 'sorptionssytor' ofta är mycket heterogena så stämmer inte dessa modellers grundantagande.
- Young och Nelson (1967) har beskrivit en isothermmodell med hysteres. Detta är dock ett mycket svårt område och normalt arbetar man (både vad gäller mätningar och modeller) i ren adsorption eller ren desorption.
- Eftersom det finns en mängd olika typer av bindningsplatser hos ett biologiskt material och det dessutom kan verka olika mekanismer inom olika RF-områden, kan man modellera en mätt isotherm som summan av ett antal olika isotermer verksamma inom olika områden. Ett sätt att göra detta är att rita de mätta värdena enligt en utvald isothermmodell på linjär form. Kan man då se att punkterna inte ligger på en linje kan man eventuellt dra slutsatser orsakerna till avvikelserna. Mätningar på livsmedel ritade på en linjär form av Hendersons isotherm ser ibland ut som om de bestod av upp till tre *olika* räta linjer. Detta skulle indikera att det fanns tre olika RF-områden med olika egenskaper. Iglesias och Chirife (1976), som testade sådana påståenden, fann dock att det var omöjligt att dra några slutsatser av denna typ av diagram.

I tabell 9 sammanfattas ett antal isothermmodeller av intresse för vattensorption på lignocellulosor. Vissa av dessa diskuteras mer ingående i texten. Indelning av modellerna har gjorts enligt tabell 8. Tabell 10 ger resultatet från några tester av isothermekvationer

Tabell 8: Uppdelning av isothermmodeller (huvudsakligen enligt Van den Berg och Bruin 1981).

A	lokaliserad sorption i ett lager ("monolayer")
B	sorption i flera lager ("multilayer")
1	homogen sorption
2	polarisering
3	vätskefilm/potentialteori
4	kondensation
5	andra
C	modeller för polymerer och biologiska material
1	upplösning
2	lokaliserad sorption + upplösning
3	andra
D	Andra modeller
1	delvis empiriska
2	helt empiriska



Tabell 9: Ett urval isotermmodeller. 'K' är antalet passningskonstanter. 'T' är 'ja' om modellen innehåller temperaturen som en variabel. 'M' är en av modelltyperna i Tabell 8.

namn	referens	K	T	M	bakomliggande teori
Langmuir	Langmuir (1918)	2	nej	A	adsorption i ett lager
Freundlich	Appel (1973)	2	nej	A	ett spektrum av sorptionsplatser
BET	Brunauer et al. (1938)	2	nej	B1	$\infty$ lager, lager >1 som flytande vatten
modifierad BET	Brunauer (1944)	3	nej	B1	som BET, men begränsat antal lager
Dent	Dent (1977)	3	nej	B1	som BET, men lager >1 ej som vatten
SORP-modell	Nielsen (1993)	$\geq 4$	nej	B4	BET kompenserad för kapillärkondens
Bradley	Bradley (1936ab)	2-3	nej	B2	polariserade lager
Halsey	Halsey (1948)	2	ja	B3	pot.energi varierar med avstånd från yta
Kelvin	Zsigmondy (1911)	$\geq 2$	nej	B4	kapillärkondensation
Flory och Huggins	Flory (1953)	2	nej	C1	upplösning, endast för höga $\phi$
Hailwood-Horrobin	Hailwood & Horrobin (1946)	3	nej	C2	lokaliserad sorption + fast lösning
Enderby-King	Enderby (1955), King (1960)	4	nej	C2	sorption + fast lösning
Young-Nelson	Young and Nelson (1967)	3	ja	C2	ytsorption + lösning + ads/des
D'Arcy-Watt	D'Arcy och Watt (1970)	5	nej	C2	lokaliserad sorption + svag binding + fast lösning
Pierce	Pierce (1929)	2	nej	C2	hårt + löst bundet vatten
Kollmann	Kollmann (1962)	4	nej	C2	Freundlich + kapillärkondensation i porfördelning
Henderson	Henderson (1952)	2	ja	D1	
Zuritz	Zuritz et al. (1979)	4	ja	D2	
Oswin	Oswin (1946)	2	nej	D2	

Tabell 10: Resultat från tester av sorptionsisotermer (jmf. Tabell 9).

material	bästa modeller	referens	
trä (USDA-isotermen)	Zuritz	Avramidis (1989)	inkl. temperaturberoende
trä (USDA-isotermen)	Hailwood-Horrobin, Enderby-King och Pierce	Simpson (1980)	
stärkelserika livsmedel	Oswin och Bradley	Boquet et al. (1978)	modeller med två konstanter
torkade grönsaker	Halsey	Boquet et al. (1978)	modeller med tre konstanter
stärkelserika livsmedel	Young-Nelson och Hailwood-Horrobin	Boquet et al. (1979)	modeller med två konstanter
torkade grönsaker	Hailwood-Horrobin	Boquet et al. (1979)	modeller med tre konstanter

Langmuir (1918) utvecklade den första allmänt använda sorptionsmodellen (Adamson 1990, s. 595, ger en bra härledning). Den bygger på en enkel dynamisk balans mellan kondenserande och avdunstande molekyler. Langmuir beskrev huvudsakligen en ekvation där endast ett lager molekyler kunde adsorberas. Hans ekvationer kan inte beskriva S-formade isotermer (typ II). En parameter i Langmuirs ekvation är relaterad till sorptionsvärmets.

Brunauer, Emmett och Teller (1938) utvecklade den mest använda sorptionsmodellen: BET. I denna modell skiljer man på primärt och sekundärt adsorberade molekyler. De sekundära har samma egenskaper som flytande vatten. BET-teorin är den mest använda isotermmodellen trots att den inte kan passa de flesta sorptionskurvor väl till mer än ca 40% RF. Anledningen till dess popu-

laritet är att 'teorin stämmer väl med experiment och detta leder till en mycket kraftfull metod att bestämma inre ytor' (Lovell and Shields 1991). Det är dock mycket tveksamt om det är någon mening med att bestämma fiktiva inre ytor i t.ex. en lignocellulosa. Ett stort antal förbättringar av BET-teorin har föreslagits. Brunauer (1944) modifierade själv sin ekvation genom att begränsa antalet möjliga adsorptionslager. BET-ekvationen och modifikationer av den innehåller en passningskonstant ( $C$ ) som är en funktion av sorptionsvärmnet. För trä stämmer denna dock dåligt med mätta sorptionsvärmen (Simpson 1980).

Jag har valt ut följande tre sorptionsekvationer som väl passar lignocellulosaisotermerna ( $A$ ,  $B$  och  $C$  är passningskonstanter):

**Bradley (1936a)** utvecklade en teori med utgångspunkt från att sorptionen av de polära vattenmolekylerna skedde på en polär yta så att hela lagret adsorberat vatten blev polariserat och kunde attrahera nya vattenmolekyler. Denna ekvation har kunnat passa många livsmedel väl mellan 5 och 95% RF:

$$\ln \phi = A B^u$$

**Hailwood och Horrobin (1946)** utvecklade en teori som byggde på att vattnet var sorberat i två olika former: dels som bundet med vätebindningar och dels som löst i polymeren. Denna teori har varit mycket använd av träforskare:

$$\phi / u = A + B\phi + C\phi^2$$

**Henderson (1952)** utvecklade en huvudsakligen empirisk ekvation som är mycket använd för livsmedel:

$$\ln(1 - \phi) = -A u^B$$

Observera att de olika ekvationerna har olika egenskaper. Bradleys ekvation inte är definierad för  $\phi = 0$ , medan Hendersons ekvation är odefinierad för  $\phi = 1$ . Konstanterna till de tre ekvationerna går att ta fram genom att skriva om ekvationerna till polynom (grad 1 för Bradley och Henderson, grad 2 för Hailwood-Horrobin).

Även fraktalteori har använts för att göra sorptionsmodeller, främst fraktala modifieringar av BET-teorin. Niklasson (1991) applicerade olika sådana modeller på biologiska material, t.ex. papper. Det huvudsakliga resultatet är att en fraktal dimension läggs till de normala passningsparametrarna i BET-ekvationen. Denna dimension får värden mellan 2,25 och 2,61. Någon djupare tolkning av detta görs inte. Hatzikiriakos och Avramidis (1994) fann att trätytor hade en fraktal dimension på 2,5-2,8. De drog slutsatsen att ytan var snarare 3- än 2-dimensionell.

Hartley et al. (1992) beskriver vattensorption på trä med hjälp av "cluster theory" där vattenmolekylerna attraherar varandra och bildar grupper av olika storlekar. Kring joniska grupper med metalljoner i pappersprodukter (exempelvis  $-\text{COO}^-$  med  $\text{Na}^+$ ) kan det bildas "clusters" vid höga RF. Berthold et al. (1996) anger en clusterstorlek på drygt 10 vattenmolekyler vid 90% RF.

## 2.5 Tolkningar och användbarhet

De allra flesta studier av sorption har gjorts på material med förhållandevis väl definierade ytor där sorptionen kan förväntas ske. Det är huvudsakligen denna typ av ytsorption som diskuteras i litteraturen (se t.ex. Bruanuer 1944, Adamson 1990, Atkins 1994). De mest använda sorptionsteorierna modellerar också sorptionen som en jämvikt mellan fria molekyler som träffar och fastnar på en yta och de sorberade molekyler som lämnar ytan. I ett sådant sammanhang blir specifik yta ("surface area", den ytan på vilken sorptionen antas ske) ett viktigt begrepp. Denna yta kan räknas ut från sorptionsdata genom olika antaganden. Den specifika ytan varierar dock mellan olika metoder och normalt kan man endast göra jämförelser mellan olika mätningar med samma metod. Adamson (1990) ger olika anledningar till att begreppet 'specifik yta' är svåränvänt som ett absolut mått på en existerande yta.

Lignocelluloser tillhör en grupp material som skiljer sig radikalt från de mest studerade materialen genom att sorptionen inte sker på ytor utan huvudsakligen på bindningsplatser inne i strukturen. Begreppet *ytsorption* skulle kunna ersättas med *volymsorption*. Andra material där sorptionen huvudsakligen sker på lokaliserade bindningsplatser inne i strukturen är textilfibrer (bomull, ull), matvaror (pasta, torkad frukt, mjöl), polymerer (nylon), och många organiska föreningar (proteiner, kolhydrater). Troligtvis är det mycket som är lika för yt- och volymsorption, men det finns också viktiga skillnader. Eftersom ytsorptionen är den som vanligtvis behandlas mest har jag försökt att här ge en mer balanserad bild, bl.a. genom att referera till källor från textil- och livsmedelsområdena.

Atomerna och molekyler hålls ihop av ett antal olika starka krafter. Starka kovalenta bindningar håller ihop organiska molekyler. Vätebindningar verkar mellan syret i hydroxylgrupper (OH-) och väteatomer i t.ex. en vattenmolekyl. Svaga van der Waalskrafter kan hålla samman kristaller av organiska molekyler. I en kristall av cellulosa verkar dessa tre bindningar samtidigt: atomerna i molekylerna hålls samman av kovalenta bindningar, vätebindningar håller samman lager av cellulosa-molekyler, och dessa lager hålls samman av van der Waalsbindningar. Tabell 11 ger storleksordningen på bindningsenergierna för de tre bindningstyperna. Bindningsenergin är i praktiken ekvivalent med sorptionsvärmets  $\Delta h$  som beskrivs i kapitel 3.

Tabell 11: Några olika typer av bindningar och storleksordningen på deras bindningsenergier (se kap. 3). För jämförelsens skull är bindningsenergierna angivna per g vatten som binds/reagerar även för den kovalenta bindningen fastän vatten inte bildar denna typ av bindningar (vattenmolekylens atomer hålls däremot samman av kovalenta bindningar).

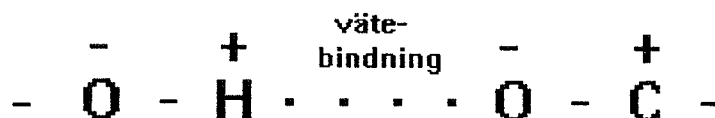
namn	bindningsenergi J/g <sub>vatten</sub>
van der Waal, London, dispersionskrafter	10
vätebindning	1000
kovalent bindning	>10000

Bindningar brukar klassificeras som antingen fysikaliska eller kemiska. På samma sätt talar man om fysikalisk sorption och kemisorption ("physical adsorption (physisorption)" respektive "chemisorption"). Gränsen mellan dessa typer är inte skarp och på många sätt fungerar de på liknande sätt. Sorption av vatten på lignocelluloser är ett exempel på fysikalisk sorption, främst där-

för att sorptionsvärmen inte är så höga att de indikerar att det sker en kemisk reaktion (de är i samma storleksordning som kondensationsvärmets, som för vatten vid rumstemperatur är ca. 2400 J/g).

Om man jämför sorption på lignocellulosor med adsorption på ytor har den förre vissa egenskaper som om den senare hade uppvisat dem så hade man ansett att det rörde sig om kemisorption (Adamson 1990). Främst gäller detta sorptionshysteresen och att bindningen sker på relativt specifika bindningsplatser. Det senare är en följd av att sorptionen sker genom vätebindningar mellan vatten och främst hydroxylgrupper (-OH) i lignocellulosan.

Vätebindningar är den elektriska attraktionen mellan två elektriskt neutrala atomer: en väte (H) och en elektronegativ atom (vanligtvis syre, O). Attraktionskraften är ett resultat av att elektronmolnens tyngdpunkter är förskjutna från atomernas centra. Pauling (1939), som var den som först beskrev vätebindningen på ett modernt sätt, karakteriserade den som 'huvudsakligen jonisk till sin karaktär och endast bildad mellan elektronegativa atomer'. Figur 13 visar den vanligaste typen av vätebindning i lignocellulosor (se även Jeffrey och Saenger 1994).



Figur 13: Schematisk bild av den vanligaste typen av vätebindning i vid fuktadsorption i lignocellulosor.

Sorption på lignocellulosor sker huvudsakligen genom vätebindningar mellan vatten och OH-grupper på polymererna. Detta ser man genom att:

1. Potentialen för vätebindningar är mycket stor. Antalet OH-grupper i cellulosa, hemicellulosa och lignin är tillräckligt stort för att ge en fuktkvot på 20% (motsvarande nära 90% RF) om de tog upp en vattenmolekyl var (jmf. Tabell 12).
2. Uppmätta bindningsenergier för de först adsorberade vattenmolekylerna är i samma storleksordning som för vätebindningar (ca. 1000 J/g).
3. Lignocellulosornas svällning-krympning i hela RF-området liksom att de plasticeras av sorberad fukt (Salmén 1990) indikerar att vattenmolekylerna binds in i trästrukturen. Detsamma gäller de fuktberoende förändringarna av de mekaniska egenskaperna.
4. Lignocellulosor har en hög sorption av vattenmolekyler och andra molekyler som kan utveckla vätebindningar (Stamm 1964). Kväve och andra icke-polära molekyler binds inte alls i lika hög grad.
5. Datorsimuleringar av vattensorption på cellulosa bekräftar att sorptionen i huvudsak är ett resultat av vätebindningar mellan cellulosans hydroxylgrupper och enskilda vattenmolekyler (Pizzi et al. 1987ab).

Tabell 12: Uppskattningar av antalet tillgängliga bindningsplatser på cellulosa, hemicellulosa och lignin och de fuktkvotstillskott de kan ge. För varje material har jag räknat antal OH-grupper och total molekylvikt på strukturformler i de givna referenserna. Vid beräkning av fuktkvot har jag antagit att det sitter en vatten på varje OH-grupp. Kristalliniteten har antagits vara 50% och den kristallina cellulosan tar upp 13% av vad den amorfa gör (Pizzi et al. 1987b).

komponent	andel i ved	struktur-referens	antal OH / molekylvikt	fuktkvot i komponent	fuktkvots- tillskott (hela träet)
krist. cellulosa	22%	-	0,019	0,04	0,010
amorf cellulosa	22%	-	0,019	0,33	0,073
hemicellulosa	28%	Fengel och Wegener (1984) (galaktoglukomannan)	0,019	0,33	0,092
lignin	28%	Freundenberg (Siau 1984)	0,007	0,125	0,036
				totalsumma:	0,211

De olika bindningsplatserna (OH-grupperna) på kristallin och amorf cellulosa är inte lika. Vissa attraherar vatten mycket starkt medan andra inte alls är lika attraktiva. Vissa OH-grupper sitter så illa till ("steric hindrance") att de inte kan binda något vatten alls (Pizzi et al. 1987ab).

Alla biopolymerer bildas i vattenmiljö. Eftersom vatten utvecklar vätebindningar både till andra vattenmolekyler och till organiska molekyler som kolhydrater, proteiner, enzymer etc. sker alla bioprocesser i ett fält av vätebindningar. Ett enzym får t.ex. sin aktiva form endast när den är i vatten (eller i andra vätskor i vissa fall); tar man bort vattnet deformeras den och förlorar sin aktivitet (Jeffrey och Saenger 1994).

Det är ej särskilt meningsfullt att räkna ut 'inre ytor' ur mätningar med vattenånga på lignocellulosa. Den uträknade ytan blir ej en verklig yta utan en 'ekvivalent sorptionsyta', och då kan man lika gärna använda sorptionsisternen som ett mått på sorptionskapaciteten. Beräkningar av inre ytor med kväveadsorption vid låg temperatur bör däremot ge ett bättre mått på den exponerade ytans storlek. Inre ytor beräknade med BET-teorin ger ca. 100 gånger större ytor för vattensorption än för kväveadsorption på cellulosa (Stamm 1964, Sadeghnejad et al. 1989). För biopolymerer har olika forskare påpekat det olämpliga i att mäta inre ytor genom fuktsorption (se t.ex. McLaren och Rowen 1952).

Vid höga RF observerar man ofta att biologiska material har hög fuktpupptagning, men låga sorptionsvärmen. Detta indikerar svaga bindningar, kapillärkondensation eller att vissa komponenter bildar en lösning med det sorberade vattnet. För livsmedel anser man ofta att man har fysikalisk sorptionen vid låga RF och en (upp)lösning av vissa komponenter vid höga RF (Van den Berg och Bruin 1981). Livsmedel innehåller dock ofta höga halter av lösliga komponenter som stärkelse och socker. Den ökade rörligheten hos molekylkedjorna vid högre fuktkvoter (vattnet plasticerar

strukturen) kan också leda till att sorptionen ökar vid höga fuktkvoter. Araujo et al. (1994) observerade med NMR att träpolymerstrukturen blev mindre stel när fuktkvoten ökade.

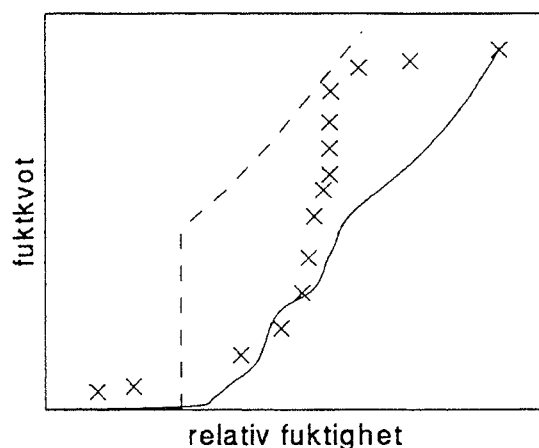
Vissa biomolekyler (t.ex. stärkelse) är lösliga i vatten, medan andra (t.ex. cellulosa) inte är det. Deras sluttillstånd vid sorption vid höga RF är därför mycket olika: stärkelse bildar en vattenlösning medan cellulosan fortfarande ser torr ut även om den har adsorberat stora mängder fukt. Sorptionsprocesserna bör dock vara mycket lika innan upplösningen börjar ske. McLaren och Rowen (1952) studerade proteiner; vissa av dessa gick i lösning vid höga RF, andra gjorde det inte.

De flesta sorptionsteorier (isotermmodeller) bygger på att det finns en eller ett fåtal sorters bindingsplatser. Detta kan inte gälla lignocellulosor som har en så komplicerad struktur att det måste finnas en stor mängd olika bindingsplatser. Om alla bindingsplatser är lika så ger ändå t.ex. den enkla Langmuir-teorin en förklaring till varför sorptionskurvan ändå blir kontinuerligt ökande från helt torrt till 100% RF: andelen fyllda bindingsplatser är en funktion av en balans mellan gasmolekyler som landar på lediga platser och sorberade molekyler som lämnar sina bindingsplatser. Denna balans förskjuts i ena eller andra riktningen om RF (ångtrycket) ändras genom att antalet inkommande gasmolekyler då ändras. Ytterligare ett problem att beakta är att de först sorberade vattenmolekylerna binds till helt lediga vätebindningsplatser, medan de som binds vid högre fukthalt kan orsaka att vissa andra bindningar bryts. Det sorptionsvärme som mäts blir summan av alla dessa processer.

Vissa enkla system uppvisar helt annorlunda sorptionsbeteende än de flesta hygroskopiska material. Ett torrt salt av t.ex. NaCl absorberar knappast någon fukt under 75% RF. Vid 75% RF absorberar den fukt tills den har bildat en omättad lösning. Över 75% RF absorberar den ytterligare fukt så att vatten-salt-lösningen blir ännu mer omättad. En sorptionsisoterm för ett sådant system visas i Fig. 14. Liknande beteende visar andra salter; vissa binder olika mängder vatten vid olika RF-nivåer. Deras sorption av vatten liknar en fasövergång eftersom den ej sker i ett intervall utan i en punkt.

Adamson (1990, s. 605, 616) ger exempel på isotermekvationer med stegvis språng. Dessa förklaras som fasövergångar (tvåfasjämvikter) som uppträder när interaktionen mellan adsorberade molekyler är stark. På en yta adsorberas fler och fler molekyler när ångtrycket höjs. När man kommer till en viss sorption är molekylerna sorberade så nära varandra att de kommer att attrahera varandra med krafter som liknar dem i flytande vatten. Man kan då få en tillståndsförändring hos de adsorberade molekylerna. Sådana fenomen har observerats experimentellt för adsorption på ytor.

Även mer komplicerade organiska molekyler kan uppvisa beteenden som liknar enkla salt. Wadsö (1996) har mätt sorptionsisotermen för läkemedlet Na-ampicillin och funnit att sorptionen sker i tre steg som dock inte verkar vara så tydliga som för oorganiska salter (Fig. 14). Detta ämne verkar därmed ha ett sorptionsbeteende som är en blandning av det för fasta material och det för enkla salter. För mer komplicerade organiska molekyler (som lignocellulosor) är kanske isotermen i alla fall delvis uppbyggd av en stor mängd små steglignande desorptionsisotemer.



Figur 14: Några extrema sorptionsisotermer. 'x' mätning av Larher (1974) för adsorption av krypton på grafit vid 86,12 K; '—' mätning av vattensorption på Na-ampicillin (Wadsö 1996); '- - -' idealiserad isotherm för sorptionen av vattenånga på ett hygroskopiskt salt.

Fibermättnadspunkten (FMP) är den fuktkvot då cellväggarna hos trä är mättade med fukt, men träets porer ännu inte innehåller något vätskeformigt vatten (Tieman 1906). Detta begrepp är användbart för att förklara t.ex. varför trä sväller under, men inte över, FMP. Ett grundläggande problem är dock att den ursprungliga definitionen inte är helt rimlig då övergången från sorption i väggen till kondensation i lumen är en gradvis process. Ett stort antal försök har därför gjorts för att tydligare definiera FMP; t.ex. med hjälp av ändringen i elektriska egenskaper (Skaar 1988) eller med NMR (Araujo et al 1994). Begreppet FMP skall dock användas med viss försiktighet vid diskussion av isotermer eftersom det är svårt att mäta och modellera isotermer vid höga RF (95% och över). Detta beror delvis på kapillärkondensationen.

Kapillärkondensation styrs av Kelvins ekvation som för vatten vid rumstemperatur kan skrivas (Skaar 1988) som en funktion av ett kapillärrörs radie ( $r$  [m]):

$$\ln(\phi) = -10^{-9} / r$$

Vid den relativa fuktigheten  $\phi$  är alla porer med radien mindre eller lika med  $r$  fyllda med vatten. Vid låga RF närmar sig porens dimensioner vattenmolekylens storlek och dragspänningarna i vatten (se nedan) blir mycket höga. Användningen av ekvationen blir då mer tveksam.

Tabell 14 innehåller uppskattningar av hur mycket porer med olika storlekar det finns i trä. Det framgår tydligt att det inte finns så stora möjligheter för kapillärkondensation att bidra till sorptionen under 95% RF. Van den Berg och Bruin (1981) anser att betydelsen av kapillärkondensation ofta har överdrivits för livsmedel, framförallt eftersom dessa material inte kan hålla emot de kapillära undertryck som krävs för kapillärkondensation under 95% RF. Detta bör även gälla för lignocellulosamaterial. Det kapillära undertrycket kan här skrivas:

$$\Delta p = 0,14 / r$$



För vissa träslag, framförallt Eukalyptus, kan man under torkning få kollaps eftersom kapillärkrafterna då en vattenmenisk skall passera igenom en ringpor blir högre än trästrukturens styrka. Vid torkning är dock stora delar av porvolymen fylld med vatten med stort undertryck. Vid de förlopp som vi är intresserade av här är det enbart en enskild por av något slag som har fyllts med vatten genom kapillärkondensation. Det är inte troligt att cellväggsmaterialet kan hålla en sådan por öppen då undertrycket uppgår till flera MPa. Tabell 14 ger värden på kondensationsradier och motsvarande undertryck för RF.

Tabell 13: Exempel på kapillärkondensationsradier och undertryck.

RF	r / $\mu\text{m}$	$\Delta p$ / MPa
90%	0,01	14
95%	0,02	7
99%	0,1	1,4

Tabell 14 innehåller uppskattningar fuktkvotstillskotten från kapillärkondensation i olika typer av porer i barrträ. Det är helt klart att kapillärkondensation i lumen, ringporer och intercellulära hål i reaktionsved endast ger tillskott vid RF mycket nära 100%. Kapillärkondensation i lumenändarna är svårare att bedömma eftersom dessa är koniska och har en minskande radie från lumen ut mot spetsen. Detta använde Comstock (1970) i sin modell för kapillärtransport i barrträ. Porer nära ytan med lägre fuktkvot har mindre meniskradier och därmed lägre tryck. De suger därför vatten från djupare liggande celler med mer vatten och högre tryck. Det är svårt att uppskatta hur mycket vatten som finns i lumenändarna och vilken radie dessa har. Comstock antog att lumenändarna var helt koniska, men de är troligen något rundade i ändarna vilket minskar den möjliga kapillärkondensationen vid låga RF (jmf. Fig. 1).

Tabell 14: Uppskattningar av mängden kapillärkondenserat vatten i barrträ.

	r / $\mu\text{m}$	$\phi$	volymandel $\text{m}^3/\text{m}^3$	$\Delta u$	$\Delta p$ / MPa
lumen	10	0,9999	0,7	150	0,014
lumenändarna	0-10	<0,9999	?	-	>14
ringporerna	2	0,9995	0,01	2	0,070
'transienta kapillärer'	<0,1?	<0,995	0,01	3	>1,4
intercellulära hål i reaktionsved	2	0,9997	0,01	2	0,070

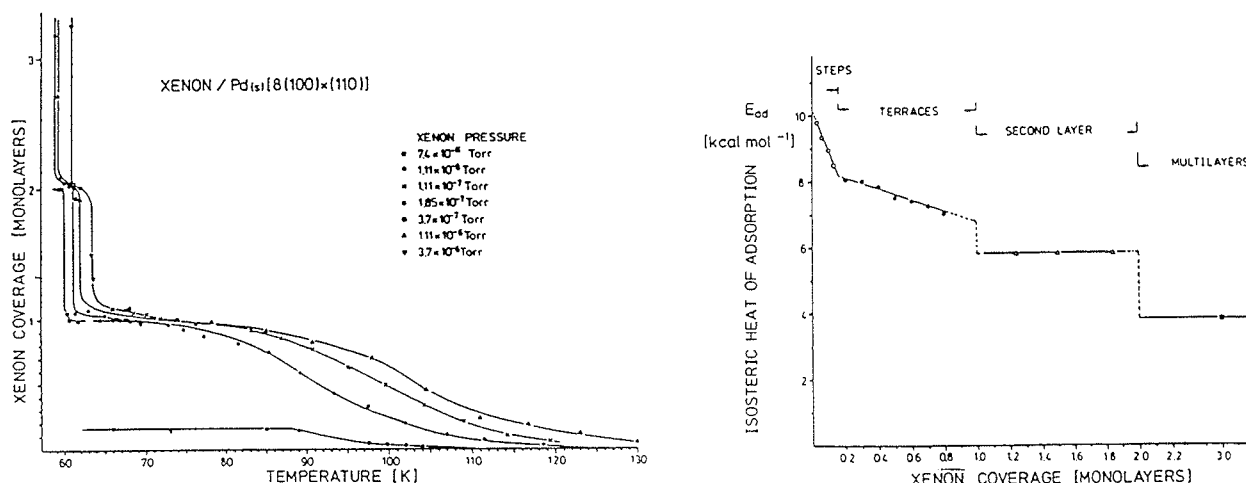
'Transienta kapillärer' betecknar mycket små porer i cellväggen vars storlek varierar med fukttillsättningen (Siau 1984). Det experimentella underlaget för att bedöma dessa porers egenskaper är ganska magert. Stamm (1964) ansåg att den torra cellväggens porositet endast var 1-2%. Weatherwax and Tarkow (1968) bestämde cellväggens porositet till 4,6%. Bailey och Preston (1969) fann kristaller av silvernitrat inne i cellväggarna efter impregnering med silvernitratlösning. Dessa tolkades som bevis för att det fanns porer i cellväggen. Kellogg och Wangaard (1970) mätte cellväggsdensiteter och beräknade att det fanns mellan 1,6 och 4,8% porer i cellväggarna hos de 18 träslag de undersökte. Christensen (1967) fann att flytande vatten och metanol absorberades betydligt snabbare av träcellväggen än motsvarande ångor. Hon ansåg att detta berodde på att vätskorna kapillärsögs in i de transienta porerna. Coté (1981) skrev om de 'teoretiska och fortfarande dåligt definierade transienta kapillärerna...'. De transienta porernas eventuella bidrag till fuktkvo-

ten genom kapillärkondensation (Tabell 14) är omöjligt att uppskatta då ingen kan säga vilken radie dessa porer har.

Sammanfattningsvis är det ingenting som tyder på att kapillärkondensation skulle ge något större bidrag till fuktkvoten hos trä vid  $RF < 95\%$ . Vid mycket höga  $RF$  ( $> 99\%$   $RF$ ) kan dock kapillärkondensationen ge ett betydande bidrag till fuktkvoten. Noggranna mätningar av kväveadsorption vid upp till nära mättnad skulle kunna ge information om mängden porer som ger kapillärkondensation (under förutsättning att porerna är öppna i ett torrt material).

De flesta isotermekvationer utvecklade för biologiska material bygger på att vattnet är sorberat i två faser. Ett exempel är Hailwood-Horrobin (1946) som modellerar vattnet som dels bundet som hydrater och dels del av en fast lösning. Resultat från NMR-mätningar (Araujo et al. 1994) visade dock inte på några sådana skillnader i det bundna vattnets tillstånd i trä vid låga och höga  $RF$ .

Adsorptionsytor är oftast heterogena, dvs. det finns ett stort antal olika typer av bindningsplatser (Adamson 1990, s. 649). För adsorberande material är det enbart vissa perfekta kristallplan som uppvisar homogena ytor. Figur 15 visar ett exempel på adsorption på en sådan yta. En enkel kemisk förening som tar upp kristallvatten skulle möjligtvis också kunna klassas som varande en homogen adsorptionsyta även om sorptionen där inte sker på en yta.



Figur 15: Sorptionsisobarer och sorptionsvärme för adsorption av xenon på en perfekt kristallyta av Palladium (Miranda et al. 1983)

Formellt kan sorption på en heterogen yta skrivas som en summa av sorptionen på olika typer av bindningsställen (Adamson 1990, s. 650). I vissa fall kan man beräkna energi-fördelningen hos bindningsplatserna. Det krävs dock att man gör en del antaganden och det är svårt att bedömma hur säker metoden är.

Sorptionshysteresen är ett experimentellt faktum. Man mäter olika kurvor vid adsorption och desorption för de flesta material, så också för lignocellulosor, se t.ex. Fig. 10. Sorptionshysteresen hos trä ger en skillnad mellan adsorptions- och desorptionsisotermerna på upp till 4 fuktkvotspro-

cent. Vid en viss RF är hysteresen en relativt konstant andel av fuktkvoten (Kelsey 1957), utom möjligtvis vid högre temperaturer där den verkar minska.

Termodynamiskt betyder närvaron av hysteres att sorptionsmätningar inte är egentliga jämviktsmätningar (se kapitel 3). Ur praktisk synvinkel brukar man dock bortse ifrån detta och använda de vanliga termodynamiska relationerna. Ett skäl till att man gör detta är att hysteresen inte minskar märkbart om man mäter under längre tider. Ren adsorption och ren desorption behandlas då som två olika jämviktskurvor. Problem uppkommer främst då man övergår från adsorption till desorption eller vice versa. De 'scanning-kurvor' man då får är svåra att behandla med enkel termodynamik.

Desorptionsisotermen mätt på ett aldrig tidigare torkat biologiskt material ligger högre än de desorptionskurvor man mäter när materialet har varit torkat. Detta förklaras troligen av att ett stort antal intra- och intermolekylära bindningar bildas när vatten avgår vid första torkningen. Dessa bindningar är så starka att de inte bryts vid uppfuktning för att ge plats för nya vattenmolekyler.

### 3. Lignocellulosors sorptionsvärme

#### 3.1 Inledning

Vid adsorption av fukt på ett hygroskopiskt material utvecklas värme, sorptionsvärme. Hur mycket värme som utvecklas beror huvudsakligen på fyra faktorer: 1. Materialets egenskaper. 2. Fuktkvoten före adsorptionen. 3. Fuktkvoten efter processen. 4. Om det är sorption av vattenånga eller vätskeformigt vatten.

Sorptionsvärmerna och andra termodynamiska storheter ger mer information om sorptionsprocesserna än vad enbart sorptionsisotermen kan ge. Det är därför av stort grundläggande intresse att noga studera sorptionsvärmerna även i de fall det knappast finns några praktiska skäl att känna sorptionsvärmerna mer än till storleksordningen.

Litteraturen om sorptionsvärme är svår att läsa eftersom det ofta inte har angetts tydligt vilka storheter som används. Följande sätt att beskriva sorptionsvärme har använts (se även Rees 1960 och Skaar 1988):

**Sorptionsvärme** ("differential heat of sorption")  $\Delta h$  [J/g vatten] är det värme som utvecklas då fukt sorberas vid en konstant fuktkvot  $u$  (ofta uttryckt som då en begränsad mängd vatten adsorberas av en oändlig mängd material, eller då en infinitesimal mängd vatten adsorberas av en begränsad mängd material). Det är en funktion av fuktkvoten:  $\Delta h(u)$ .

**Vätvärme** ("heat of wetting") [J/g torrt material] är det värme som utvecklas då ett material med en fuktkvot  $u$  mätas med vatten. Det är en funktion av startfuktkvoten. Vätvärmerna för torrt trä är ett mått på det totala antalet bindingsplatser om alla bindingsplatser är lika. Även om de troligen inte är det (Pizzi et al. 1987ab) kan vätvärmerna sägas vara ett mått på den totala sorptionsförmågan.

**Integrerat sorptionsvärme** ("integral heat of sorption") [J/g torrt material] är det värme som utvecklas då fuktkvoten hos ett torrt material höjs från fuktkvoten  $u_1$  (ofta  $u = 0$ ) till fuktkvoten  $u_2$ . Det är en funktion av dessa fuktkvoter.

Ibland används uttrycket svällningsvärme ("heat of swelling"). Detta bör undvikas eftersom värmerna inte orsakas av svällningen; båda effekterna orsakas primärt av fuktupptagningen.

Det sorberade vattnet kan ses som ett fjärde aggregationstillstånd, vid sidan av gas, vätska och fast tillstånd. De sorberade tillståndet har dock inte enhetliga egenskaper då de olika molekylerna är sorberade på olika sätt. Det går dock att ge det sorberade vattnet (fuktkvotsberoende) tillståndsegenskaper som entalpi och entropi, och adsorption och desorption kan ses som fasövergångar.

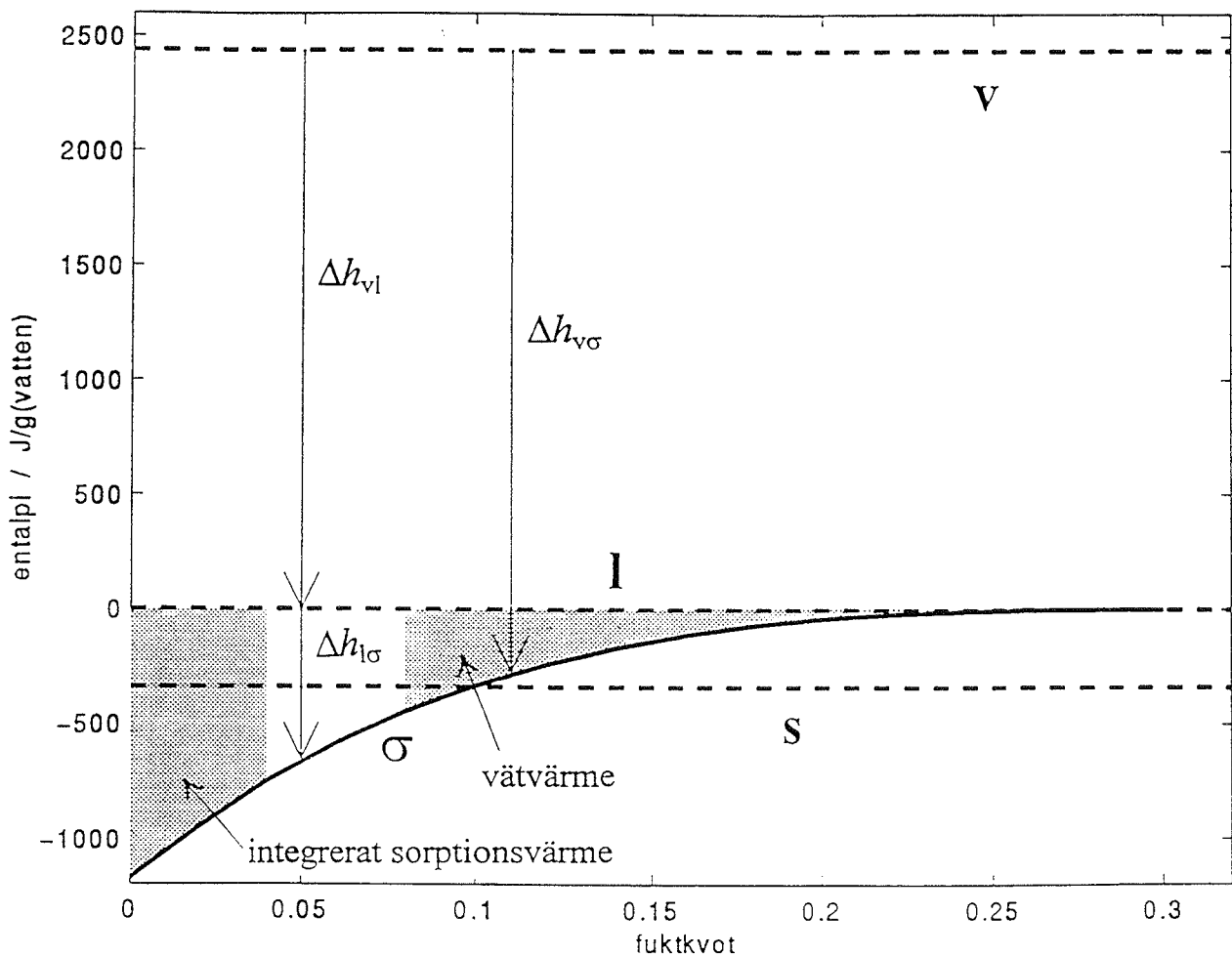
De ovan nämnda storheterna kan definieras både för sorption av vattenånga och sorption av flytande vatten. Låt vattnets tillstånd betecknas enligt följande:

vattenånga	v
flytande vatten	l
is	s
sorberat vatten	$\sigma$

Beteckningen  $\sigma$  är vald för att visa att det sorberade tillståndet skiljer sig från de tre aggregationsstillstånden (dessutom är beteckningen s upptagen av det fasta tillståndet). Med ovanstående beteckningar kan vi skilja på sorption av vattenånga och vätskeformigt vatten:  $\Delta h_{v\sigma}$  och  $\Delta h_{l\sigma}$ . Figur 16 visar sambanden mellan dem. Observera särskilt att:

$$\Delta h_{v\sigma} = \Delta h_{vl} + \Delta h_{l\sigma}$$

där  $\Delta h_{vl}$  (J/g vatten) är kondensationsvärmnet. Sorptionsvärmnet  $\Delta h_{l\sigma}$  är oftast betydligt mindre än  $\Delta h_{vl}$  som har ett värde på 2450 J/g vid rumstemperatur. I fortsättningen kallas  $\Delta h_{l\sigma}$  för sorptionsvärmnet.



Figur 16: Relationen mellan sorptionsvärme och de olika fasernas entalpi (delvis efter Skaar 1988). Observera särskilt att det sorberade vattnets ( $\sigma$ ) tillstånd är en funktion av fuktkvoten och att entalpin för vätskeformigt vatten definitionsmässigt är noll.

Entalpin för vätskeformigt vatten är definitionsmässigt noll (se Fig. 16). Vattenånga har positiv entalpi och is och sorberat vatten har negativ entalpi. Entalpiskillnader vid fasövergångar kan anges med tecken, t.ex. är ångbildningsvärmets positivt och sorptionsvärmens negativa.

Det integrerade sorptionsvärmets och vätvärmets kan fås som integraler av sorptionsvärmets mellan fuktkvoterna  $u_1$  och  $u_2$ , respektive  $u$  och  $\infty$ . Omvänt kan sorptionsvärmets  $\Delta h(u)$  fås genom att det integrerade sorptionsvärmets eller vätvärmets deriveras.

### 3.2 Mätmetoder

Det finns i princip tre metoder att mäta sorptionsvärme:

**Mätningar av vätvärme.** Genom att mäta vätvärmets kalorimetriskt med prov med olika utgångsfuktkvoter kan sorptionsvärmets utvärderas från vätvärmets som funktion av fuktkvoten (se t.ex. Rees 1948, Kelsey och Christensen 1959). Metoden är väl etablerad och noggrannheten kan förväntas vara högre ju fler utgångsfuktkvoter vätvärmets mäts från. Deriveringen av vätvärmets som funktion av utgångsfuktkvoten för att få sorptionsvärmets är dock en källa till osäkerhet, särskilt vid låga fuktkvoter.

**Isoteriska metoden.** I denna beräknar man sorptionsvärmets med hjälp av Clausius-Clapeyrons ekvation från sorptionsisotermerna mätta vid olika temperaturer. Clausius-Clapeyrons ekvation relaterar sorptionsvärmets vid en fuktkvot till sorptionsisotermens ändring med temperaturen vid denna fuktkvot (Skaar 1988 s. 56):

$$\Delta h = 0,46 T^2 \Delta \phi / \Delta T \quad (\text{vid konstant } u)$$

Sorptionsvärmets antas vara konstant i det intervall där beräkningarna utförs. Sorptionsisotermens ändring med temperaturen är helt bestämd av sorptionsvärmets. Man måste känna de RH som motsvarar en viss fuktkvot vid olika temperaturer (sorptionsisotermerna). Det krävs därför att man interpolerar i sorptionsisotermerna. Sorptionsvärmens uträknade med denna teknik kallas ofta för isoteriska sorptionsvärmerna.

**Direkt kalorimetri.** Det finns beskrivet kalorimetriska metoder för att direkt mäta sorptionsvärmerna (Brunauer 1944, Calvet och Prat 1963). Det är dock ofta svårt att relatera dessa sorptionsvärmerna till ett visst fukttillstånd. Wadsö och Wadsö (1996) beskriver en ny kalorimetrisk metod där både sorptionsisotermerna och sorptionsvärmerna kan mätas med hög noggrannhet över i stort sett hela fuktkvotsområdet.

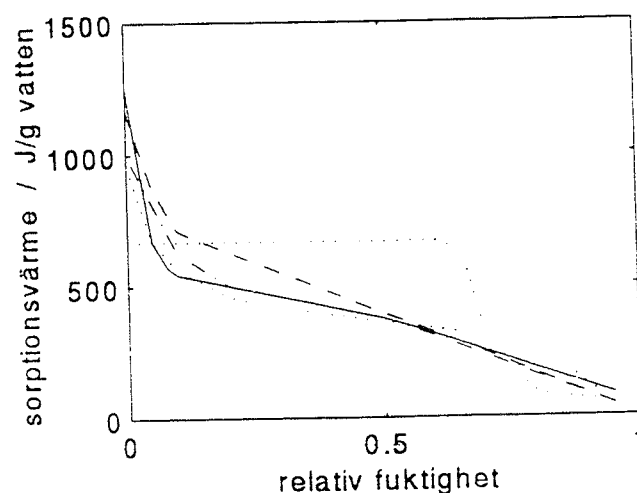
Mätningar av sorptionsvärmerna är osäkra och det är svårt att bedömma tillförlitligheten hos en enskild mätning. Mätningar av vätvärme är oftast noggrannare än de beräknade med den isoteriska metoden (Rees 1960). För textilfibrer har man sett att sorptionsvärmerna beräknade med den isoteriska metoden vanligtvis är något lägre än de som fås från mätningar av vätvärme (Morton and Hearle 1986). Hunter (1995) menar att det bör vara stora skillnader mellan sorptionsvärmerna uträknade på olika sätt beroende på att alla de adsorberade molekylerna inte har samma sorptionsentalpi. I det exempel han visar ligger det isoteriska värmets högre än sorptionsvärmets från en vätvärmemätning.

Om olika forskare har använt samma data för att räkna ut sorptionsvärmets kommer de ofta till ganska olika resultat. Som ett exempel kan nämnas att Urquhart och Williams (1924) mätningar av sorptionsisotermerna för bomull vid olika temperaturer som har använts vid tre tillfällen för att beräkna vätvärmet för torr bomull med följande resultat: 23,4 (Strachan 1938), 34,3 (Rees 1960) och 40,1 J/g bomull (Rees 1960).

### 3.3 Mätningar av sorptionsvärme

Kelsey och Christensen (1959) gjorde mätningar av vätvärme för trä och isolerade träpolymerer. Deras mätningar står sig än idag som de mest trovärdiga för trä, framförallt för att de mätte vätvärmet från ett stort antal (10-15 st) initiella fuktkvoter. Figur 17 visar delar av deras resultat som kan sammanfattas i följande punkter:

- Sorptionsvärmena är lika vid samma RF för trä, cellulosa, hemicellulosa och lignin (en typ av lignin gav dock annorlunda resultat).
- Det är troligt att sorptionsvärmets för trä är summan av de ingående komponenternas sorptionsvärmen, på samma sätt som sorptionsisotermen är summan av de ingående komponenternas isotermer.
- Sorptionsvärmets för de först sorberade vattnet är 1000-1250 J/g vatten. Vid höga RF går sorptionsvärmets mot noll.



Figur 17: Sorptionsvärmen mätta för trä och träpolymerer (Kelsey och Christensen 1959): trä (—), cellulosa (---), hemicellulosa (-.-.-) och lignin isolerat med två olika metoder (....).

Tabell 15 sammanfattar några resultat från mätningar av vätvärme. Det verkar vara ganska stor spridning på resultaten från denna typ av mätningar. Kajita (1976) fann att vätvärmet var beroende på träpartikelstorleken, träslaget, kärnved/splintved och vårved/sommarved. Möjligtvis är det vattenlösliga extraktivämnena som påverkar denna typ av mätningar.

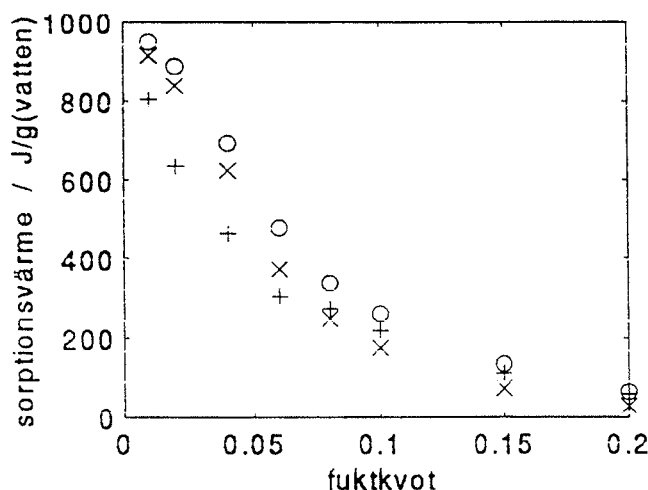
Popper och Bariska (1973) räknande ut sorptionsvärmets med Clausius-Clapeyrons ekvation på normalt och acetylerat trä. Enligt deras resultat går inte sorptionsvärmerna mot noll när RF går mot 100%. Möjligtvis är deras artikel ett exempel på hur osäker den isoteriska metoden är. Popper och Bosshard (1976) ger ganska höga värden på sorptionsvärmets för vårved och tryckved.

Tabell 15: Ett urval värmvärmen (för torra material) mätta för trä och träpolymerer.

	W J/g trä	
Kajita et al. (1977) enligt Skaar (1988)	86	extraktivfri ved
	60	lignin
	80	cellulosa
	120	hemicellulosa
Avramidis och Dubois (1992)	54-69	ved

Vad gäller sorptionsvärmets temperaturberoende råder det delade meningar. Stamm och Loughborough (1935) angav att sorptionsvärmets minskade något med ökande temperatur. Även enligt Kelsey och Clarke (1956) minskar sorptionsvärmets något när temperaturen ökar. Kajita (1976) gav 82, 78 och 75 J/g trä för värmvärmet från torrt tillstånd vid 20, 30 och 40°C. En viss del av minskningen förklaras dock av att sorptionen minskar när temperaturen ökar. Okamoto och Itoh (1979) ger helt andra värden på sorptionsvärmets temperaturberoende mellan 0 och 100°C. Avramidis (1992) fann inget temperaturberoende hos sorptionsvärmerna.

Figur 18 visar mätta sorptionsvärmerna för olika trämaterial (se även Fig. 19 och 20).



Figur 18: Sorptionsvärmerna mätta för olika trämaterial: isoteriska sorptionsvärmerna (Weichert 1963) vid 50-75°C för gran (o), bok (+) och komprimerat bokträ (x).

### 3.4 Tolkningar och användbarhet

Textilforskare var bland de första att bestämma sorptionsvärmerna för biologiska material (se t.ex. Guthrie 1949). Referenslitteraturen om textilfibrer innehåller också goda genomgångar av mätningarna av sorptionsvärme (Rees 1960, Morten och Hearle 1986). För textilier är sorptionsvärmets av praktisk betydelse. Morton och Hearle (1986) ger följande exempel: om en man med en



yllekostym i jämvikt med ett inomhusklimat på 18°C/45% RF går utomhus där det är 5°C/95% RF kommer kostymen vid jämvikt med uteklimatet att ha tagit upp fukt så att 6 MJ värme avges. Det är lika mycket värme som kroppen själv avger på 1,5 timma, så detta fenomen kan ibland behöva tas hänsyn till vid studier av kläders funktion.

För lignocellulosor som trä och halm är sorptionsvärmets främsta praktiska intresse vid torkning till mycket låga fuktkvoter. Då blir värmemängden som krävs för att avdunsta det adsorberade vattnet betydligt högre än den värmemängd som krävs för att avdunsta motsvarande mängd flytande vatten. Eftersom det dock är sällan man torkar trämaterial under 8% fuktkvot, så räcker det ofta med att använda avdunstningsvärmets för vätskeformigt vatten i beräkningar (jmf. Fig. 16). Sorptionsisotermen och sorptionsvärmets tillsammans ger information om hur ett hygroskopiskt material har förändrats genom en viss process. Att sorptionsisotermen t.ex. sänks efter att ett material har genomgått en viss process kan bero på att antalet sorptionsplatser har minskat eller att de befintliga bindningsplatserna har förändrats. Ett studium av sorptionsvärmets kan ge information om vissa bindningsplatser har inaktiverats helt eller om de enbart har förändrats.

Termodynamik för sorptionsprocesser är inte trivialt. När man beräknar termodynamiska storheter är det ofta svårt att veta vilken betydelse de har och vad man kan använda dem till. Jag gör här en kort genomgång av de viktigaste termodynamiska storheterna. Beteckningarna för dessa skrivs oftast med ett  $\Delta$  framför både när man menar värdet vid ett tillstånd och när man menar en ändring. Anledningen till detta är att även värdet vid ett tillstånd kan ses som en ändring från ett standardtillstånd.

En stor del av de ekvationer och samband som används inom termodynamiken är härledda under förutsättning att de processer som studeras är reversibla. En reversibel process är en ideal process som sker infinitesimalt nära jämvikt. Genom att ändra en variabel infinitesimalt mycket skall man kunna ändra processens riktning. Eftersom inga verkliga processer är sådana är det ibland svårt att veta om man kan använda ett visst samband i en viss situation.

För adsorption av vattenånga på ett material skulle en reversibel process vara sådan att luftens RF under hela processen enbart hölls infinitesimalt över den RF som motsvarade materialets jämviktsfuktkvot. Minskades RF infinitesimalt skulle adsorptionen övergå i desorption. Från detta kan man dra slutsatsen att långsamma sorptionsprocesser med små RF-skillnader sker nära reversibilitet.

Kravet att man skall kunna backa en process genom att byta teckan på en variabel ger dock problem för sorptionsfenomen med hysteres: backar man processen sker den efter en annan väg. Termodynamiskt sätt finns det då ingen jämvikt. Normalt bryr man sig inte om detta eftersom man oftast studerar ren adsorption eller ren desorption.

**Entalpiändringen  $\Delta h$  [J/g]** är den värme som utvecklas vid en process vid konstant tryck. Den är definierad som

$$\Delta h = \Delta u + p\Delta V$$

Här är  $\Delta u$  den inre energin och  $p\Delta V$  det expansionsarbete som krävs för att tränga undan atmosfären så att eventuell utvecklad gas kan få plats. För sorption och kondensation av vattenånga är  $p\Delta V$  i storleksordningen 5% av  $\Delta u$ .

Eftersom sorptionsmätningar oftast sker vid konstant tryck är  $\Delta h$  identiskt med sorptionsvärmnet. För vätebindningar brukar man ange att sorptionsvärmnet  $\Delta h$  är i storleksordningen 1000 J/g.

**Gibbs fria energi  $\Delta g$  [J/g]** kallas ofta enbart för den fria energin. Beteckningen kommer av att  $\Delta g$  ger ett mått på det maximala arbetet som kan fås av en process. Det är också en storhet som visar åt vilket håll en process sker: processer vid konstant tryck sker spontant om  $\Delta g < 0$ . Om den fria energin är lika för två tillstånd är de i jämvikt. För sorberad vattenånga i jämvikt med atmosfärens vattenånga gäller då att den fria energin nr vattenångan är lika med den fria energin för det sorberade vattnet.

För vattenånga i luft är den fria energin en funktion av relativa fuktigheten:

$$\Delta g = 138 \ln(\phi)$$

Vid 100% RF är den fria energin noll eftersom detta tillstånd motsvarar standardtillståndet för vatten (flytande vatten). Vid 50%, 30% och 10% RF är den fria energin -95, -170 respektive -320 J/g. Den fria energin minskar alltså kraftigt när RF sänks och när RF går mot noll går  $\Delta g$  mot  $-\infty$ .

**Entropin  $\Delta s$  [J/(g K)]** är ett komplicerat begrepp. Ett sätt att se det är som ett mått på oordning. Ett system utan ordning har högre entropi än ett ordnat system. Eftersom oordningen bland vattenmolekylerna ökar när vatten förångas har vattenånga högre entropi än flytande vatten.

Att tolka fenomen i sorberande material i termer av oordning är inte lätt. För adsorption på väl definierade ytor kan man dock ibland se kondensation av de adsorberade molekylerna (de ordnar sig i förhållande till varandra). Denna kondensation åtföljs då av en mätbar entropiminskning.

En reversibel process genererar ingen entropi, det är en perfekt optimal process. Irreversibla processer genererar däremot entropi i förhållande till hur långt från reversibilitet de är. Även vid reversibla processer får man dock entropiändringar då entropi flyttas från en del av ett system till ett annat

För varje process gäller att

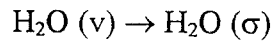
$$T \Delta s \geq q_{\text{rev}}$$

Här är  $q_{\text{rev}}$  det värme som krävs för att driva processen reversibelt (likhetstecknet gäller vid reversibilitet). Ofta kallar man  $T \Delta s$  för entropitermen (se ekvationen nedan); den har samma enhet [J/g] som  $\Delta h$  och  $\Delta g$ .

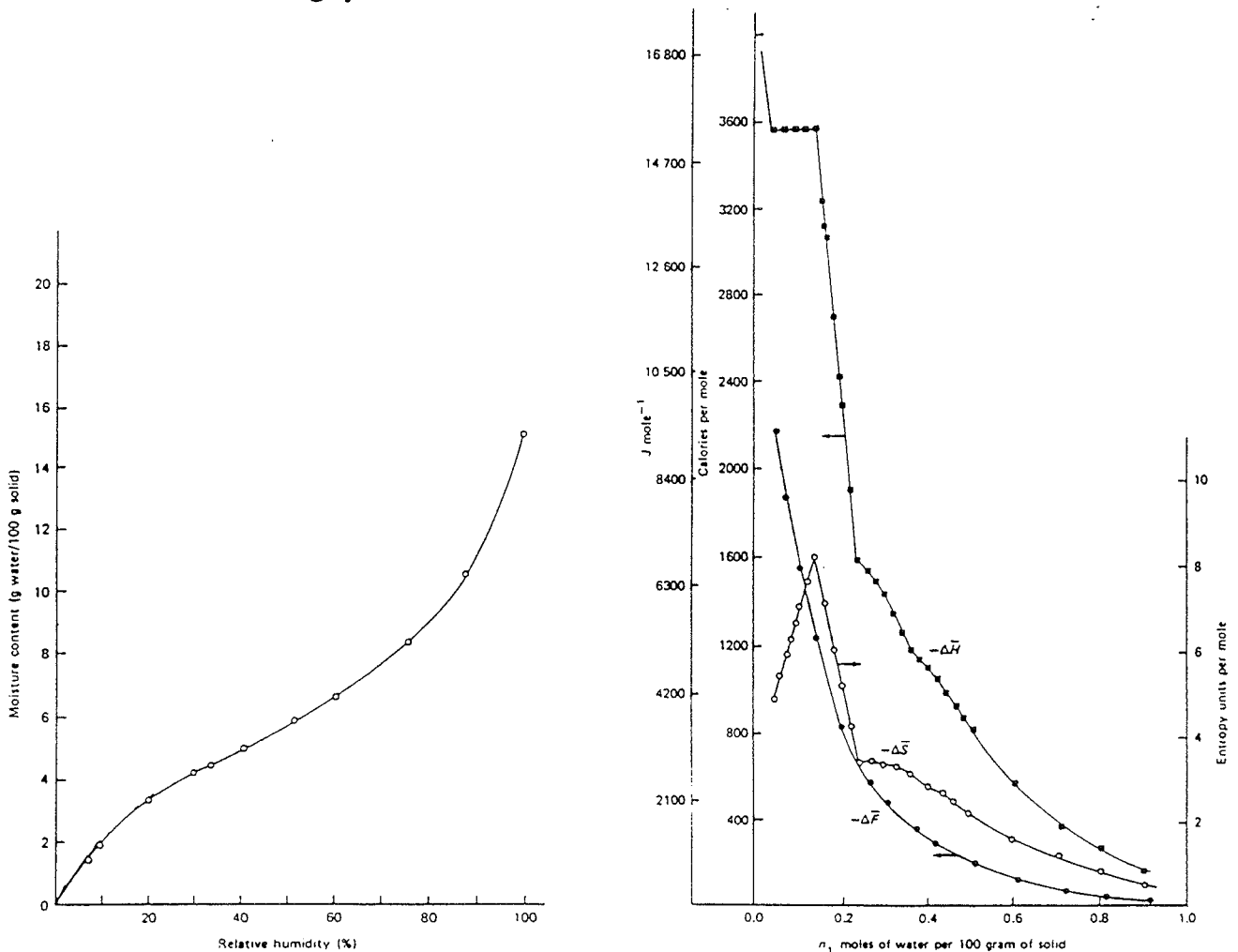
Gibbs-Helmholz ekvation ger ett samband mellan ändringar i den fria energin  $\Delta g$ , entalpin  $\Delta h$ , och entropin  $\Delta s$ :

$$\Delta g = \Delta h - T \Delta s$$

För en sorptionsprocess



kan man bestämma  $\Delta h(\phi)$  med värmemätningar, den isoteriska metoden eller någon annan metod. Enligt ovan är ändringen i fri energin för processen  $\Delta g(\phi) = 138 \ln(\phi)$ . Entropiändringen kan sedan beräknas med Gibbs-Helmholtz ekvation. Figur 19 visar ett exempel på  $\Delta g$ ,  $\Delta h$  och  $\Delta s$  för ett cellulosamaterial. Ofta är sorptionsvärmets  $\Delta h$  i samma storleksordning som  $T \Delta s$ . Den fria energin kan därför vara relativt låg i jämförelse med de andra storheterna.



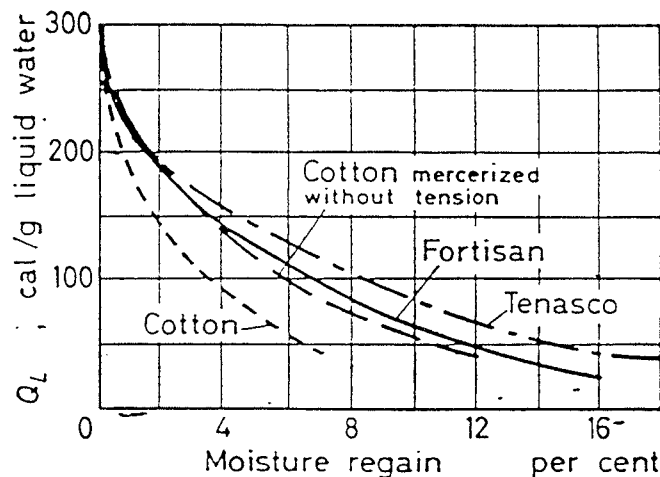
Figur 19: Sorptionsisotermen (vänster) samt termodynamiska egenskaper (höger) hos mikrokristallin cellulosa (Sadeghnejad et al. 1989). 1,0 på x-axeln i högra diagrammet motsvarar 18% fuktkvot. 15000 J/mol motsvarar 830 J/g vatten.  $\Delta F$  är Gibbs fria energi.

Det är troligt, framförallt vid högre RF, att adsorption kräver att vätebindningar mellan polymererna bryts. Det mätta sorptionsvärmets kommer då att avspegla relationen mellan antalet brutna bindningar och antalet bildade bindningar. Vätvärmets för ett torrt material skulle då avspegla anta-

let bundna vatten minus antalet brutna bindningar hos materialet. Situationen är dock mer komplicerad än så eftersom alla bindningsplatser inte är lika (Pizzi et al. 1987ab).

De först adsorberade vattenmolekylerna på ett torrt cellulosamaterial bör adsorberas på de mest attraktiva fria bindningsplatserna. Man kan därför förvänta sig att sorptionsvärmets för olika torra cellulosamaterial (och lignocellulosor) skulle vara detsamma. Detta har också visat sig vara fallet. Stamm (1964) fann att värden från litteraturen för bomull, trä och viskos-rayon alla låg kring 1200 J/g vatten. Även Rees (1960) fann detta värde vid jämförelser mellan olika cellulosafibermaterial.

För att jämföra olika materials sorptionsvärmes kan man rita dem antingen som funktion av fuktkvot eller RF. Det senare är oftast att föredra eftersom många biopolymerer tar upp fukt på liknande sätt (dvs. samma sorptionsvärme vid samma RF) fastän de tar upp olika mängder fukt. Figur 20 är ett exempel på detta.

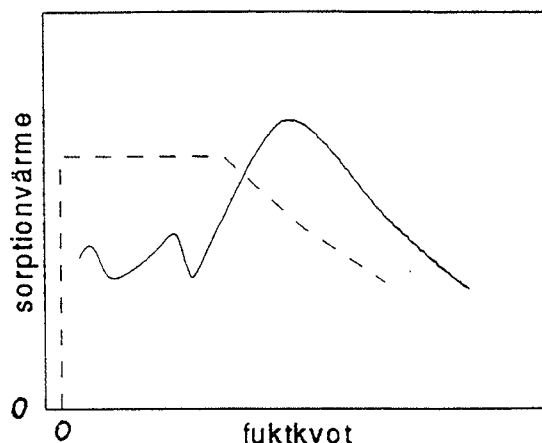


Figur 20: Sorptionsvärmes mätta för olika cellulosamaterial som förväntas binda vatten med vätebindningar (från Rees 1960, "moisture regain" är fuktkvot; " $Q_L$ " är sorptionsvärmes  $\Delta h_{10}$ , och 300 cal/g motsvarar ca. 1250 J/g).

Följande faktorer bör man tänka på när man försöker tolka mätta sorptionsvärmes:

- Eftersom sorption inte sker på bindningsplatser som är helt isolerade från sin omgivning kommer det uppmätta sorptionsvärmes att vara summan av det primära värmes från bindningen och andra sekundära värmes. De senare kan bero på att andra adsorberade molekyler måste flytta på sig lite eller att molekylstrukturen hos materialet påverkas.
- Vätebindningar bildas både inom material som lignocellulosor och mellan material och vatten. De första 100 vattenmolekylerna som binds till ett helt torrt material binds troligen oftast på fria bindningsplatser. När fuktkvoten i materialet ökar blir dessa fria bindningsplatser först besatta och då kan inbindningen av 100 nya vattenmolekyler kräva att ett antal, t.ex. 50, andra vätebindningar bryts. Den mätta värmes kommer att vara summan av dessa händelser.
- Olika bindningsplatser i en lignocellulosa är olika och den totala sorptionen är summan av sorptionen på dessa olika typer av bindningar. Sorptionsisotermen ger oftast ingen upplysning om detta eftersom även en mängd likadana bindningsplatser teoretiskt sett kan ge en jämn sorptionskurva (jmf. sorptionsteorier typ Langmuir och BET). Sorptionsvärmes kan däremot,

framförallt för enklare system, variera i mer eller mindre distinkta steg som ger upplysning om bindningarna. Detta illustreras i Figurerna 20 och 21.



Figur 21: Några extrema sorptionsprocessers sorptionsvärme: '—' mätning av sorptionsvärme vid vattensorption på Na-ampicillin (Wadsö 1996); '- - -' idealiserat sorptionsvärme för sorptionen av vattenånga på ett hygroskopiskt salt. Båda dessa material går i lösning vid hög sorption, så sorptionsvärmets kommer därför att övergå till att bli lösningsvärme vid höga fukttillstånd. Under ett kritiskt RF tas ingen fukt upp förutom en mycket låg ytadsorption.

Ett intressant begrepp för sorption på ytor är medelsorptionstiden  $\tau$  [s]. Mot en yta som inte attraherar molekyler kommer inkommande molekyler att studsas, dvs. de vistas på ytan enbart en mycket kort tid (i storleksordningen en molekylvibration  $\tau_0 = 10^{-13}$  s). Ju starkare de attraheras av ytan desto längre tid kommer de att uppehålla sig på den. Enligt Adamson (1990, s. 594) kan man beräkna storleksordningen på  $\tau$  med följande ekvation:

$$\ln(\tau / \tau_0) = \Delta h / 140$$

Vätebindningen som ligger kring  $\Delta h = 1000$  J/g vatten. Enligt ekvationen ovan skulle vattenmolekylen vara bunden i medeltal i  $10^{-10}$  s. Om detta värde är korrekt har inte gått att få bekräftat i litteraturen.

Toppar i sorptionsvärmets kan orsakas av att det sorberade vattnet övergår från huvudsakligen flytande fas till huvudsakligen fast fas (Adamson 1990, s. 644). Detta kan ske på en yta när vattenmolekyler adsorberas så nära varandra att krafterna mellan dem leder till en två-dimensionell kondensation/frysning. Tillförsel av fukt (adsorption) kan även stimulera andra processer (t.ex. kristallisation) som också orsakar värme. Som tidigare nämnts övergår adsorption i upplösning vid sorption på ett vattenlösligt prov.

Ur vissa isotermmodeller kan man utvärdera  $\Delta h$ . Simpson (1980) testade fyra isotermmodeller och fann att de  $\Delta h$  som han räknade fram inte stämde med de som var experimentellt bestämda. BET-teorin, där en av konstanterna är relaterad till  $\Delta h$ , gav endast 25% av det experimentella värdet. Observera att sorptionsisotermens temperaturberoende är helt bestämt av sorptionsvärmets (Clausius-Clapeyrons ekvation).

## Referenser

- Adamson, A.W. (1990) "Physical chemistry of surfaces", Wiley Interscience, New York.
- Ahlgren, L. (1972) "Fuktfixering i porösa byggnadsmaterial", Rapport 36, Inst. för Byggnadsteknik, Lunds Tekniska Högskola, Sverige.
- Appel, J. (1973), Surface Sci. 39 237-
- Araujo, C.D., Avramidis, S. och MacKay, A.L. (1994) "Behavior of solid wood and bound water as a function of moisture content. A proton magnetic resonance study", *Holzforschung* 48 69-74.
- Atchison, J.E. (1983a) "Data on non-wood plant fibers", 157-169 i "Properties of fibrous raw materials and their preparation for pulping", Vol. 1, TAPPI, Atlanta, USA.
- Atchison, J.E. (1983b) "The future of non-wood plant fibers in pulp and papermaking", 170-174 i "Properties of fibrous raw materials and their preparation for pulping", Vol. 1, TAPPI, Atlanta, USA.
- Atchison, J.E. och McGovern, J.N. (1983) "History of paper and the importance of non-wood plant fibers", 154-156 i "Properties of fibrous raw materials and their preparation for pulping", Vol. 1, TAPPI, Atlanta, USA.
- Atkins, P.W. (1994) "Physical Chemistry", Oxford University Press.
- Avramidis, S. (1989) "Evaluation of 'three-variable' models for the prediction of equilibrium moisture content in wood", *Wood Sci. Technol.* 23 251-258.
- Avramidis, S. (1992) "Enthalpy-entropy compensation and thermodynamic considerations in sorption phenomena", *Wood Sci. Technol.* 26 329-333.
- Avramidis, S. och Dubois, J. (1992) "Sorption energies of some Canadian species", *Holzforschung* 46 177-179.
- Bailey, P.J. och Preston, R.D. (1969) "Some aspects of softwood permeability. I. Structural studies with Douglas-fir sapwood and heartwood", *Holzforschung* 23:4 113-120.
- Barrasa, J.M., Camarero, S., Martinez, A.T. och Ruel, K. (1995) "Ultrastructural aspects of wheat straw degradation by *Phanerochaete chrysosporium* and *Trametes vesicolor*", *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43 766-770.
- Baumgardt, J.P. (1960) *Brot und Gebäck* H10 190
- Berlyn, G.P. (1982) "Morphogenetic factors in wood formation and differentiation", 123-150 i "New perspectives in wood anatomy" Ed. Baas, P., Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publ., The Hague.
- Berthold, J., Rinaudo, M. och Salmén, L. (1996) "Association of water to polar groups; estimations by an adsorption model for ligno-cellulosic materials", *Colloids and Surfaces* (in press).
- Boquet, R., Chirife, J. och Iglesias, H.A. (1978) "Equations for fitting water sorption isotherms of foods. II. Evaluation of various two-parameter models", *J. Food Technol.* 13 319-327.
- Boquet, R., Chirife, J. och Iglesias, H.A. (1979) "Equations for fitting water sorption isotherms of foods. II. Evaluation of various three-parameter models", *J. Food Technol.* 14 527-534.

- Boquet, R., Chirife, J. och Iglesias, H.A. (1980) "Technical note: On the equivalence of isotherm equations", J. Food Technol. 15 345-349.
- Bradley, R.S. (1936a) "Polymolecular adsorbed films. Part I. The adsorption of argon on salt crystals at low temperatures, and the determination of surface fields", J. Chem. Soc. 16 1467-1474.
- Bradley, R.S. (1936b) "Polymolecular adsorbed films. Part II. The general theory of the condensation of vapours on finely divided solids", J. Chem. Soc. 16 1799-1804.
- Brunauer, S. (1944) "Physical adsorption of gases and vapours" Oxford Univ. Press.
- Brunauer, S. och Emmett, P.H. (1937) J. Am. Chem. Soc. 59 2682-
- Brunauer, S., Emmett, P.H. och Teller, E. (1938) "Adsorption of gases in multimolecular layers", J. Am. Chem. Soc. 60 309-319.
- Calvet, E. och Prat, H. (1963) (s. 79) "Recent progress in microcalorimetry", Pergamon Press, Oxford.
- Chirife, J. och Iglesias, H.A. (1978) "Equations for fitting water sorption isotherms of foods. Part I - a review", J. Food Technol. 13 159-174.
- Christensen, G.N. (1967) "Sorption and swelling within wood cell walls, liquid water and alcohols", Nature Feb. 25.
- Christensen, G.N. och Kelsey, K.E. (1958) "The sorption of water vapour by the constituents of wood: determination of sorption isotherms", Austral. J. Appl. Sci. 9 265-282.
- Christensen, G.N. och Kelsey, K.E. (1959) "The sorption of water vapour by the constituents of wood. II: Heats of sorption", Austral. J. Appl. Sci. 10:3 269-283.
- Comstock, G. (1970) "Directional permeability of softwoods", Wood Fiber 1 283-289.
- Coolidge, A.S. (1927) J. Am. Chem. Soc. 49 708
- Copeland, L.E. och Bragg, R.H. (1954) "The hydrates of magnesium perchlorate", Res. Dept. Bull. No. 50, Portland Cement Ass., Chicago.
- Côté, W.A. (1981) "Ultrastructure - critical domain for wood behavior. Its origins, current concepts, future potential", Wood Sci. Technol. 15 1-29.
- Crank, J. (1975) "The mathematics of diffusion", Oxford Sci. Publ.
- D'Arcy, R.L. och Watt, I.C. (1970) Trans. Far. Soc. 66 1236.
- Davis, B.W., Saban, G.H. och Moran, T.F. (1973) "Gas-solid interactions: an experiment designed for undergraduate students", J. Chem. Educ. 50:3 219-223.
- Dent, R.W. (1977) "A multilayer theory for gas sorption. Part I: Sorption of a single gas", Textile Res. J., Feb. 145-152.
- Enderby, D.H. (1955) Trans., Far. Soc. 51 106.
- Fengel, D. och Wegener, G. (1984) "Wood: chemistry, ultrastructure, reactions", Walter de Gruyter, Berlin.

- Flory, P.J. (1953) "Principles of polymer chemistry". Cornell Univ. Press. Ithaca, New York.
- Gál, S. (1972) "Über die Ausdrucksweisen der Konzentrationen des Wasserdampfes bei Wasserdampf-Sorptionsmessungen". *Helv. Chim. Acta.* 55 1752-1757
- Giddings, T.H., Brower, D.L. och Staehelin, L.A. (1980) "Visualization of particle complexes in the plasma membrane of *Micrasterias denticulata* associated with the formation of cellulose fibrils and secondary cell walls". *J. Cell Biol.* Feb. 327-339.
- Goldmann, F. och Polyani, M. (1928) *Z. phys. Chem.* 132 321
- Greenspan, L. (1977) "Humidity fixed points of binary saturated solutions". *J. Res. NBS (USA)* 81A 89-95.
- Guthrie, J.C. (1949) "The integral and differential heats of sorption of water by cellulose". *J. Textile Inst.* 40 T489-504.
- Hailwood, A.J. och Horrobin, S. (1946) "Absorption of water by polymers: analysis in terms of a simple model" *Trans. Far. Soc.* 42B 84-92.
- Halsey, G. (1948) "Physical adsorption on non-uniform surfaces". *J. Chem. Phys.* 16:10 931-937.
- Hansen, K.K. (1986) "Sorption isotherms. A catalogue". Lab. for Byggningsmaterialer, Danmarks Tekniske Universitet.
- Hartley, I.D., Kamke, F.A. och Peemoeler, H. (1992) "Cluster theory for water sorption in wood". *Wood Sci. Technol.* 26 83-99.
- Hatzikiriakos, S.G. och Avramidis, S. (1994) "Fractal dimension of wood surfaces from sorption isotherms", 28:4 275-284.
- Henderson, S.M. (1952) "A basic concept of equilibrium moisture", *Agric. Eng.* 33 29-33.
- Hunter, A. (1995) "The distinction between average enthalpy and the isosteric heat of water sorbed on wood; and the spatial distribution of the specific enthalpy of the sorbed water", *Wood Sci. Technol.* 29 377-383.
- Håkansson, H. (1995) "Time-dependent moisture sorption in wood", TABK-95/1005. Lunds Tekniska Högskola, Byggnadskonstruktionslära.
- Iglesias, H.A. och Chirife, J. (1976) "On the local isotherm concept and modes of moisture binding in food products", *J. Agric. Food Chem.*, 24:1 77-79.
- ISO 9346 (1987) "International standard: thermal insulation - mass transfer - physical quantities and definitions".
- IUPAC (1987) "Abbreviated list of quantities, units and symbols in physical chemistry", International Union of Pure and Applied Chemistry, published by Blackwell Sci. Publ., Oxford.
- Jeffrey, G.A. och Saenger, W. (1994) "Hydrogen bonding in biological structures", Springer-Verlag, Berlin
- Johansson, I. och Lindgren, O. (1990) "Kompendium i kemisk träförädling, ytbehandling och limning", Högskolan i Luleå, Inst. för träteknik i Skellefteå.
- Jung, H.J.G. och Himmelsbach, D.S. (1989) "Isolation and characterization of wheat straw lignin". *J. Agric. Food Chem.* 37 81-87.



- Kajita, H. (1976) "The heat of wetting of wood in water". Bull. Kyoto Prefectural Univ. Forest 28 49-61.
- Kajita, H., Yoneda, M., Koshijima, T., Mukudai, J. och Yata, S. (1977) "Heat of wetting of the constituents of wood in water". J. Soc. Mat. Sci. Japan 26 (284) 417-423.
- Kelsey, K.E. (1957) "The sorption of water vapour by wood". Austral. J. Appl. Sci. 8 42-54.
- Kelsey, K.E. och Christensen, G.N. (1959) "The sorption of water vapour by the constituents of wood. II. Heats of sorption". 10:3 269-283.
- Kelsey, K.E. och Clarke, L.N. (1956) "The heat of sorption of water by wood". Austral. J. Appl. Sci. 7 160-175.
- Kellogg, R.M. och Wangaard, F.F. (1970) "Variation in the cell-wall density of wood". Wood Fiber 2:3 180-204.
- Kerr, A.J. and Goring, D.A.I. (1975) Cellul. Chem. Technol. 9 563-
- King, G. (1960) i "Moisture in textiles", ed. Hearle, J.W.S. och Peters, R.H., Butterworths, London.
- Kirk och Othmer, D.F. (1979) "Drying agents", s. 114-130 i "Encyclopedia of chemical technology", John Wiley & Sons, New York.
- Kollman, F. (1962) "Eine Gleichung der Sorptionsisotherme", Naturwissenschaften 49 206-207.
- Kroon-Batenburg, L.M.J., Kroon, J. och Northolt, M.G. (1990) "Theoretical studies on  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) glucose oligomers as models for native and regenerated cellulose fibers", Das Papier, 44:12 640-647.
- Lambert, B. och Clark, A.M. (1929) Proc. Roy. Soc., A122 497
- Langmuir, I. (1918) "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", J. Am. Chem. Soc. 40 1361-1407.
- Larher, Y. (1974), J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 70 320-
- Liu Tong (1989) "Moisture diffusivities and sorption isotherms of Swedish spruce and pine", TRITA-BYMA 1989:8, Byggnadsmateriallära, Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm.
- Lovel, S. och Shields, J.E. (1991) "Powder surface area and porosity", Chapman & Hall, London.
- Mauseth, J.D. (1988) "Plant anatomy", Benjamin/Cummings Publ. Comp., Menlo Park, USA.
- McLaren, A.D. och Rowen, J.W. (1952) "Sorption of water vapour by proteins and polymers: a review", J. Polymer Sci. 7 289-324.
- Miranda, R., Daiser, S., Wandelt, K. och Ertl, G. (1983) "Thermodynamics of xenon adsorption on Pd(s)[8(100)x(110)]: from steps to multilayers", Surface Sci. 131 61-91.
- Morten, W.E. och Hearle, J.W.S. (1986) "Physical properties of textile fibres", The Textile Inst., Manchester
- Nielsen, L.F. (1993) "Moisture in porous material. A modified BET-description", s. 719-724 i "Proc. 3rd Building Physics in the Nordic Countries", ed. Saxhof, B., Lab. for Varmeisolering, Danmarks Tekniske Universitet.
- Niklasson, G.A. (1991) "Water adsorption isotherms of biological materials: indications of a fractal structure", GIPR-305, Fysiska Institutionen, Chalmers Tekn. Högskola, Göteborg, Sverige.,

- O'Dogherty, M.J., Huber, J.A., Dyson, J. och Marshall, C.J. (1995) "A study of the physical and mechanical properties of wheat straw" *J. Agric. Eng. Res.* 62 133-142.
- Okamoto, H. och Itoh, K. (1979) "Heat of sorption estimated from temperature dependence of relative vapor pressure on wood", *Kyoto Nippon Zairy* 28 699-704.
- Oswin, C.R. (1946) *J. Chem. Ind. (London)* 64 419-
- Parham (1983) "Structure, chemistry and physical properties of woody plant materials", s. 1-89 i "Properties of fibrous raw materials and their preparation for pulping", Vol. 1, TAPPI, Atlanta, USA.
- Pauling (1939) "The nature of the chemical bond", Cornell Univ. Press, Ithaca, USA.
- Pierce, F.T. (1929) *J. Textile Inst.* 20 T133-
- Pizzi, A., Eaton, N.J. och Bariska, M. (1987a) "Theoretical water sorption energies by conformational analysis. Part 1: Crystalline cellulose I", *Wood Sci. Technol.* 21 235-248.
- Pizzi, A., Eaton, N.J. och Bariska, M. (1987b) "Theoretical water sorption energies by conformational analysis. Part 2: Amorphous cellulose and the sorption isotherm", *Wood Sci. Technol.* 21 317-327.
- Popper, R. och Bariska, M. (1972) "Die Acetylierung des Holzes - Erste Mitteilung: Wasserdampf-Sorptionseigenschaften", *Holz als Roh- und Werkstoff* 30 289-294.
- Popper, R. och Boshard, H.H. (1976) "Kalorimetrische Messungen zur Darstellung von Unterschieden im Cellulose-Lignin-System von Druck- und Normalholz", *Holz als Roh- und Werkstoff* 34 281-288.
- Rees, W.H. (1948)
- Rees, W.H. (1960) "Heat of adsorption", sid. 33-58 i "Moisture in textiles", Eds. Hearle, J.W.S. och Peters, R.H., Wiley Int.
- Reyerson, L.H. och Cameron, A.E. (1935) *J. Phys. Chem.* 39 181
- Sadeghnejad, G.R., York, P. and Stanley-Wood, N.G. (1989) "Water vapour interaction with pharmaceutical cellulose powders", 132- i "Pharmaceutical technology", Ed. Rubinstein, M.H., Ellis-Horwood.
- Salamon, M., Hejjas, J., Hejja, A och Polok, L.B. (1975) "Sorption studies of softwoods", Dept. of the Environment, Canadian Forestry Service, Publ. No. 1346, Ottawa.
- Salmén, L. (1985) "Mechanical properties of wood fibers and paper", kap. 20 i "Cellulose chemistry and its applications", Ed. Nevell och Zeronian, Ellis Horwood Ltd., Chichester UK.
- Salmén, L. (1990) "On the interaction between moisture and wood fibre materials", *Mater. Res. Soc. Proc.* Vol. 197 193-201.
- Salmén, L. (1991) "Viscoelastic properties of wood polymers", i "Properties of ionic polymers, natural and synthetic", STFI, Stockholm.
- Sellevold, E.J., Radjy, F., Hoffmeyer, P. och Bach, L. (1975) "Low temperature internal friction and dynamic modulus for beach wood", *Wood Fiber* 7:3 162-169.
- Shimada, M. och Takahashi, M. (1991) "Biodegradation of cellulosic materials", 621-663 i "Wood and cellulosic chemistry", ed. Hon. D och Shiraishi, N., Marcel Dekker, New York.

- Siau, J.F. (1984) "Transport processes in wood", Springer-Verlag, Berlin
- Simpson, W. (1980) "Sorption theories applied to wood", *Wood Fiber* 12(3) 183-195.
- Sjöström, E. (1981) "Wood chemistry", Academic Press, Orlando.
- Skaar, C. (1988) "Wood-water relations", Springer-Verlag, Berlin
- Stamm, A.J. (1964) "Wood and cellulose science", The Ronald Press Co., NY.
- Stamm, A.J. och Loughborough, W.K. (1935) "Thermodynamics of the swelling of wood", *J. Phys. Chem.* 39 121-132.
- Strachan (1938)
- Sun, D.W. och Woods, J.L. (1994) "The selection of sorption isotherm equations for wheat based on the fitting of available data" *J. Stored Prod. Res.* 30:1 27-43.
- Takamura, N. (1968) *J. Japan. Wood Sci. Res. Soc.* 14:4 75-
- Tan, Z.L., Chen, H.P., He, L.H., Fang, R.J. och Xing, T.X. (1995) "Variation in the nutritional characteristics of wheat straw", *Animal Feed Sci. Technol.* 53 337-344.
- Terashima, N., Fukushima, K., He, L.F. och Takabe, K. (1993) "Comprehensive model of the lignified plant cell wall", i "Forage Cell Wall Structure and Digestibility", ASA-CSSA-SSSA, 677 S. Madison, USA.
- Tiemann, H.D. (1906) "Effect of moisture upon the strength and stiffness of wood", *USDA For. Serv. Bull.* 70
- Titoff, A. (1910) *Z. phys. Chem.* 74 641-
- Urquhart, A.R. och Williams, A.M. (1924) "The moisture relations of cotton: the taking up of water by raw and soda-boiled cotton at 20°C", *J. Textile Inst.* 15 T138-148.
- USDA (1955) "Wood handbook" U.S. Dept. of Agriculture, no. 72.
- Venkateswaran, A. (1970) "Sorption of aqueous and nonaqueous media by wood and cellulose", *Chem. Rev.* 70:6 619-637.
- Valentine, L. (1958) "Studies of the sorption of moisture by polymers. I. Effect of crystallinity", *J. Polym. Sci.* 27 313-333.
- Van den Berg, C. och Bruin, S. (1981) "Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects", s. 1-61 i "Water activity. Influence on food quality", Eds. Rockland, L.B. och Stewart, G.F., Academic Press, NY.
- VDMA (1973) "Wasserdampf-Sorptionsisothermen von Lebensmitteln" Heft 18, VDMA, Frankfurt.
- Wadsö, L. (1993) "Studies of water vapor transport and sorption in wood", TVBM-1013, Byggnadsmaterial, Lunds Universitet.
- Wadsö, L. (1994a) "Unsteady-state water vapor adsorption in wood: an experimental study", *Wood Fiber Sci.* 26:1 36-50.
- Wadsö, L. (1994b) "Describing non-Fickian water vapour sorption in wood", *J. Mater. Sci.* 29 2367-2372.

Wadsö, L. (1996) opublicerade matningar.

Wadsö, I. och Wadsö, L. (1996) "A new method for the determination of vapour sorption isotherms using a twin double microcalorimeter". *Thermochim. Acta* 271 179-187.

Wangaard, F.F. och Grandos, L.A. (1967) "The effect of extractives on water-vapor sorption by wood". *Wood Sci. Technol* 1 253-277.

Weatherwax, R.C. och Tarkow, H. (1968) "Importance of penetration and adsorption compression of the displacement fluid". *Forest Prod. J.* 18:7 44-46.

Weichert, L. (1963) "Untersuchungen über das Sorptions- und Quellungsverhalten von Fichte, Buche und Buchen-Pressvollholz bei Temperaturen zwischen 20° und 100°C". *Holz als Roh- und Werkstoff* 21:8 290-300

Wesslén, B. (1996) "Cellulosa och andra polysackarider". Kemisk Teknologi, Lunds Tekniska Högskola.

Young, J.H. och Nelson, G.L. (1967) *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.* 10 756

Zsigmondy, R. (1911) *Z. Anorg. Chem.* 71 356.

Zuritz, C., Singh, R.P., Moini, S.M. och Henderson, S.M. (1979) "Desorption isotherms of rough rice from 10°C to 40°C". *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.* 22 433-444.

