

De 2004 tot 2006

Eng² Agr² Celso Edmundo Bochetti Foelkel

- 1971 -

Trabalho de Revisão Bibliográfica apresentado
à disciplina Tecnologia de Celulose e Papel do Curso
de Pós Graduação em Engenharia Química da Escola Po-
litécnica da Universidade de São Paulo.

"CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS E PROPRIEDADES FÍSICO-
MECÂNICAS DAS FIBRILAS DE CELULOSE DE MATÉRIAS PRI-
-MAS CELULÓSICAS BRASILEIRAS"

Eng^o Agr^o Celso Edmundo Bochetti Foelkel

1. INTRODUÇÃO

A natureza fibrilar das paredes celulares vegetais, observada pela primeira vez por GREW em 1682, permaneceu por quase 150 anos como uma dúvida aos pesquisadores do assunto. Ao microscópio óptico comum, de pequenos aumento e poder de resolução, podia-se vislumbrar um arranjo fibrilar das paredes celulares, porém esta afirmativa só passou a ser aceita como verdadeira com o advento da microscopia eletrônica.

Foi com os estudos de WIESNER (1892) que as pequenas estrias que eram notadas nas paredes celulares começaram a ser denominadas fibrilas e, também, verificado que as mesmas se ordenavam em camadas na parede.

No começo desde século muitos autores descreveram as fibrilas que notaram em fibras de floema de certas plantas, fios de algodão, algas, etc.

Embora todas estas observações conduzissem coletivamente a uma prova de que as paredes das células vegetais eram fundamentalmente fibrilares em sua natureza, uma palavra definitiva sobre o assunto não era dada, visto que achavam os autores que esta estrutura podia ser notada no material tratado para análise, porém não a - garantiam para o material não tratado.

A aplicação do método de análise baseado na difração do raio X colocou a afirmação da natureza fibrilar da parede celular - fora de qualquer dúvida. Tornou-se claro que particularmente para células alongadas (entre as quais as fibras), os componentes celulósicos se distribuíam em longas cadeias moleculares que se arranjavam em camadas.

A primeira observação da parede celular intacta, ao microscópio eletrônico, foi feita por PRESTON et al (1948) e poucas - semanas mais tarde por FREY-WYSSLING et al (1948).

Com isso foi-se tornando progressivamente mais claro que a celulose ocorre na forma de microfibrilas e que as fibrilas dos - pesquisadores mais antigos constituíam-se de agregados destas unidades.

Valendo-se de análises de difração eletrônica, PRESTON & RIPLEY (1954) e BALASHOV & PRESTON (1955) mostraram conclusivamente que as microfibrilas da alga Valonia sp consistiam de cadeias moleculares paralelas de celulose. Trabalhos posteriores entretanto - mostraram que outros compostos apareciam nas paredes celulares, incorporados nas microfibrilas, confirmando assim o sugerido por - FREY-WYSSLING em 1951. ROELOFFSEN & KREGER em 1954 foram os primeiros a mostrar que compostos pécticos, muito comuns nas paredes celulares vegetais podem ocorrer também na forma de microfibrilas.

Tem-se hoje como mais que correto a existência de diversas espécies de macromoléculas constituindo as microfibrilas. Da - mesma forma pode-se inferir que o carboidrato envolvido na estrutura não é unicamente a unidade glucósica.

2. ESTRUTURA DA FIBRA

Como o propósito deste trabalho é rever na literatura tópicos importantes da estrutura das células vegetais visando a obtenção industrial de celulose para papel, abordaremos a partir da-

-qui principalmente as células vegetais conhecidas comumente por "fibras" (fibras libriformes, fibras liberianas, traqueídeos, etc.).

A maior parte dos constituintes da parede celular são macromoléculas, das quais, somente a celulose é inteiramente linear e possuidora de uma certa rigidez.

Ao contrário das hemiceluloses e lignina, que formam estruturas amórfas que se incrustam nas paredes celulares, a celulose forma uma cadeia linear de agregados parcialmente cristalinos. As hemiceluloses, sendo estruturalmente mais relacionadas com a celulose e sendo depositadas mais cedo que a lignina, aparecem mais intimamente misturadas com a celulose.

O arranjo das estruturas é diferente nas diferentes partes da fibra e contribui para alterar as propriedades físicas conforme se apresente. Um outro fator que contribui para isso é a variação normalmente encontrada com respeito às proporções dos componentes químicos.

Como os traqueídeos de coníferas e as fibras libriformes - de folhosas são os elementos mais importantes do ponto de vista industrial, as discussões e detalhes sobre a estrutura da parede se limitarão a eles.

Existe uma surpreendente concordância na estrutura da parede destes dois elementos, ao contrário do que ocorre com suas dimensões.

Muitos são os trabalhos na literatura mundial que abordam a estrutura da parede de fibras, existindo como importantes contribuições do ponto de vista de revisão bibliográfica sobre o assunto, os publicados por LUNDIKE (1950); TINCKER (1948); HESS (1950); - WARDROP & DADSWELL (1951); RANBY (1954); WARDROP (1962) e NECHSANY (1966), entre outros.

Discussões sobre as diferentes camadas da parede fibrilar foram comuns em certas épocas segundo o que se pode observar nos trabalhos de WARDROP & DADSWELL (1957); BUCHER (1957); WARDROP (1957, 1962); NECESARY (1966) e PRESTON (1964).

Atualmente tem-se mais ou menos como correta a representação esquemática abaixo apresentada, das várias camadas da parede de uma fibra:

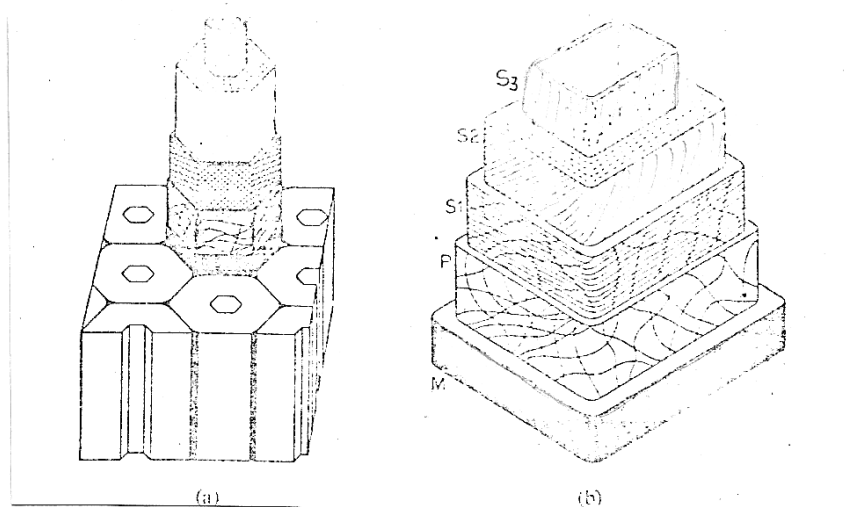


Figura 1 : Arquitetura esquemática da parede celular

- M - lamela média
- P - parede primária
- S₁ - lamela de transição
- S₂ - principal camada da parede secundária
- S₃ - parede terciária ou lamela terciária da -
parede secundária

A camada mais externa da fibra é chamada parede primária (P), sendo formada na divisão da célula cambial.

A parede secundária, formada durante a maturação da fibra, não é homogênea, e se subdivide em:

- parede secundária externa ou lamela de transição (S_1).
- principal camada da parede secundária (S_2).
- parede secundária interna ou lamela terciária (S_3).

Para madeiras de compressão a parede primária é mais espessa que a normal e a parede terciária é ausente.

Nas madeiras de tensão forma-se uma camada gelatinosa interna, substituindo algumas vezes as camadas S_2 e S_3 , ou então, em adição a estas.

2.1. A Lamela Média

Está intimamente relacionada com as paredes primárias de duas fibras adjacentes. A verdadeira lamela média possui 1 a 2 μ de espessura, variando com as espécies e condições de crescimento. Sua estrutura é amorfa e descontínua, membranosa e densa. É ainda muito mais porosa que a parede da fibra.

O alto teor de lignina faz da lamela média uma camada dura e hidrofóbica ao redor das fibras, a qual necessita ser removida para separação das mesmas.

2.2. Parede Primária

Forma a parede original das fibras e cresce unicamente - em área, ao contrário da parede secundária, que cresce em espessura. É por esta razão muito fina, correspondendo sua largura à de 3 fibrilas de celulose.

As fibrilas de celulose formam uma fina estrutura de textura feltrosa, com pouca orientação, embebida em uma substância - amorfa de pectatos, hemiceluloses e muita lignina.

2.3. Parede Secundária

Não é uma parede morfológicamente homogênea e, na realidade, consiste de diversas camadas de fibrilas formadas durante o processo secundário de maturação da fibra.

Através propriedades óticas e de difração pode-se verificar a natureza diferente das várias camadas: estas diferenças são explicadas pelo arranjo submicroscópico de cada camada, especialmente das microfibrilas de celulose.

2.3.1. Lamela de Transição

Possui uma espessura de cerca de 0,15 micra e consiste de microfibrilas de celulose dispostas em duas hélices de rotação contrária.

O ângulo da hélice (com o eixo longitudinal da fibra) é para as fibras de folhosas igual a $\pm 35^\circ$ a $\pm 55^\circ$ e para os traqueídeos de coníferas $\pm 55^\circ$ a $\pm 75^\circ$.

2.3.2. Principal camada da Parede Secundária

Constitui-se na camada principal da fibra, com uma espessura que varia de 1 a 10 micra.

Seu teor em celulose é relativamente alto e as microfibrilas estão arranjadas em hélice, com um pequeno ângulo com o eixo; 10° a 20° para os traqueídeos e 15° a 35° para as fibras.

O ângulo varia suavemente de lamela para lamela nesta lamela e também de fibra para fibra num mesmo tronco.

Muitas vezes observa-se uma distorção mecânica na estrutura fibrilar: deslocamento de grupos de microfibrilas. Isso vai fa-

-cilitar o ataque de agentes químicos. Esses enfraquecimentos da célula ocorrem principalmente nas regiões de contato entre traqueídeos e raios medulares.

2.3.3. Lamela Terciária

É a camada mais interna da fibra, depois da qual vem o lúmen. Tem particular importância para a produção de celulose para papel pois é ela a primeira camada da fibra a tomar contato com o licor de cozimento.

Consiste de uma lamela simples, com 0,07 a 0,08 micra de espessura e bastante densa.

Contém uma estrutura de microfibrilas de celulose arranjas das em hélices, com o ângulo variando bastante.

3. OS SISTEMAS ESTRUTURAIS DA PAREDE CELULAR

Diferentes métodos físicos e químicos são utilizados no estudo dos componentes da membrana celular. Técnicas tais como observações com luz polarizada e fluorescente, raios X, índices de refração e composição de cinzas e microscopia eletrônica permitiram o esclarecimento da estrutura das fibras de materiais celulósicos.

3.1. Sistema Micelar e Intermicelar

As moléculas de celulose, de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$ - formam cadeias de dimensões variáveis que se arranjam convenientemente, formando agregados conhecidos como micelas. Nelas as cadeias de celulose se dispõem paralelamente entre si e as moléculas de glucose se acham uniformemente separadas entre si.

Atualmente, admite-se que existe o sistema micelar, poroso e coerente, constituído por cadeias moleculares mais largas, entremeado por um outro sistema também coerente; o sistema intermicelar, constituído de outros componentes.

As micelas são portanto constituídas por moléculas de celulose em forma de cadeia, que variam de espessura, podendo-se apresentar bastante finas, reduzindo-se à espessura de uma simples cadeia molecular em determinados lugares.

Também conhecidas como "cristalitos", as micelas constituem a parte mais volumosa de uma armação cristalina em que as moléculas de glucose se arrumam ordenadamente, sendo as mesmas as unidades básicas das cadeias moleculares da celulose.

Já o sistema intermicelar, contendo compostos não celulósicos é a porção menos volumosa da armação cristalina.

3.2. Estrutura Microfibrilar e Microcapilar

As pesquisas atuais têm mostrado que a estrutura microscópica da membrana celular se manifesta como uma imagem aumentada da estrutura sub-microscópica. Em outras palavras, observa-se um sistema correspondente ao sistema micelar submicroscópico e outro correspondente ao intermicelar. Tratam-se das microfibrilas e microcapilares, respectivamente.

As microfibrilas são fibrilas muito finas constituídas de celulose, enquanto que o sistema interfibrilar de microcapilares contém diversos componentes não celulósicos, tais como lignina, cera, cutina, suberina, hemiceluloses, pectatos, etc.

A grande semelhança entre as estruturas microscópicas e submicroscópicas dão margem a pontos ainda não esclarecidos e que se tornam perguntas aos pesquisadores: "os dois sistemas pertencem a duas classes distintas de tamanho ou há uma transição gradual entre eles?"

Atualmente, admite-se que existe o sistema micelar, poroso e coerente, constituído por cadeias moleculares mais largas, entremeado por um outro sistema também coerente; o sistema intermicelar, constituído de outros componentes.

As micelas são portanto constituídas por moléculas de celulose em forma de cadeia, que variam de espessura, podendo-se apresentar bastante finas, reduzindo-se à espessura de uma simples cadeia molecular em determinados lugares.

Também conhecidas como "cristalitos", as micelas constituem a parte mais volumosa de uma armação cristalina em que as moléculas de glucose se arranjam ordenadamente, sendo as mesmas as unidades básicas das cadeias moleculares de celulose.

Já o sistema intermicelar, contendo compostos não celulósicos é a porção menos volumosa da armação cristalina.

3.2. Estrutura Microfibrilar e Microcapilar

As pesquisas atuais têm mostrado que a estrutura microscópica da membrana celular se manifesta como uma imagem aumentada da estrutura sub-microscópica. Em outras palavras, observa-se um sistema correspondente ao sistema micelar submicroscópico e outro correspondente ao intermicelar. Tratam-se das microfibrilas e microcapilares, respectivamente.

As microfibrilas são fibrilas muito finas constituídas de celulose, enquanto que o sistema interfibrilar de microcapilares contém diversos componentes não celulósicos, tais como lignina, cera, cutina, suberina, hemiceluloses, pectatos, etc.

A grande semelhança entre as estruturas microscópicas e submicroscópicas dão margem a pontos ainda não esclarecidos e que se tornam perguntas aos pesquisadores: "os dois sistemas pertencem a duas classes distintas de tamanho ou há uma transição gradual entre eles?"

A figura 2 ilustra as estruturas acima comentadas:

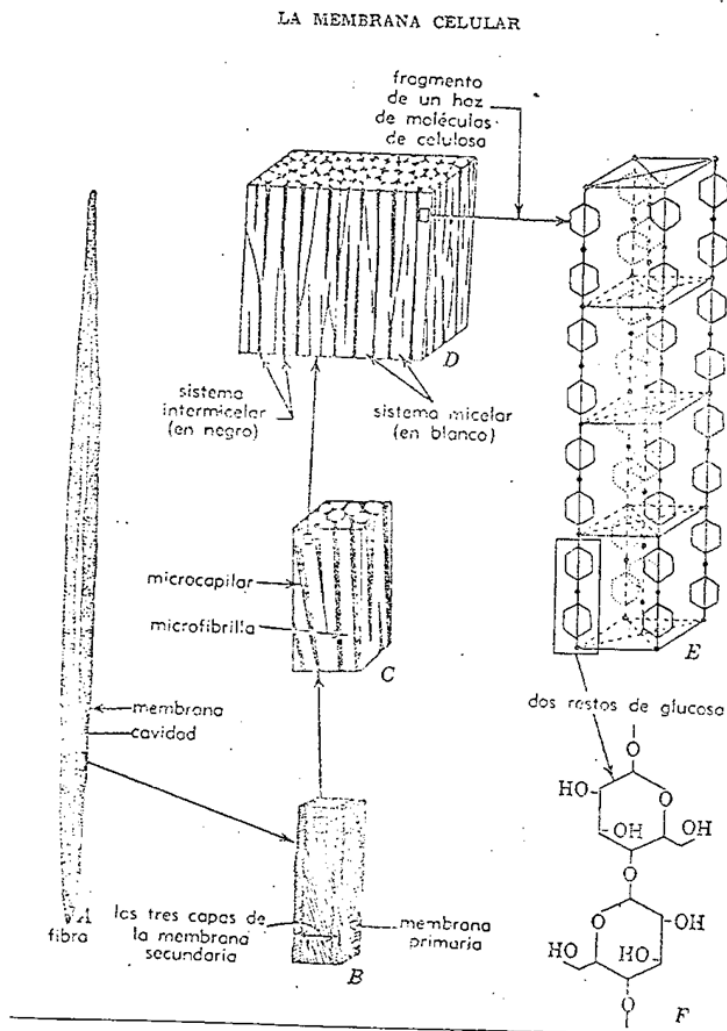


Figura 2 : Estruturas microscópica e submicroscópica da parede celular.

4. MORFOLOGIA DAS MICROFIBRILAS

O termo microfibrila foi postulado por FREY-WYSSLING (1937) para relatar uma sub-estrutura da fibrila que era comumente observada ao microscópio ótico. Por volta de 1948 o termo passou

a ser empregado para unidades físicas da fibra que possuíam diâmetro aproximado de 450 Å (angstroms).

Em anos subsequentes, com o aumento do poder de resolução do microscópio eletrônico, passou-se a observar microfibrilas cada vez menores em fibras de algodão, linho, rami, juta, células de algas, etc. Uma estrutura bem menor que a microfibrila foi descrita por FREY-WYSSLING & MUHLTHALER (1948) a qual foi denominada fibrila elementar. Tal estudo foi realizado em células bacterianas e o diâmetro aparente encontrado foi da ordem de 35 Å.

HEYN (1966) e MANLEY (1965) observaram um fenômeno similar em outras fontes de celulose e HEYN também adotou o nome fibrila elementar. MANLEY porém preferiu chamar a esta estrutura de protofibrila.

Percebe-se com o exposto que as dúvidas ainda persistem - entre os pesquisadores para responder a questão do item 3.2.

Podemos então arbitrariamente, sem limites de dimensões, estabelecer uma escala de tamanho destes elementos:

fibrila	>	microfibrila	>	protofibrila	>	micela
(microscópio				ou		
ótico)				fibrila ele-		
				mentar		

Pesquisas com respeito às protofibrilas de celulose em madeira são praticamente ausentes na literatura.

MANLEY afirmava um diâmetro da protofibrila de 35 Å para celulose de madeira mas não descrevia detalhes da fonte do material.

ASUNMAA (1966) descrevia também protofibrilas de madeira que variavam de 35 a 50 Å de diâmetro.

As respostas exatas a estas dúvidas surgirão somente quando as técnicas e instrumentações estiverem suficientemente bem desenvolvidas para permitir o isolamento perfeito do material celulósico.

SULLIVAN (1968), valendo-se já de uma técnica mais aprimorada, chegou a uma série de conclusões interessantes pesquisando - protofibrilas em 8 espécies de madeiras e uma de alga clorofíceas:

a) não era possível mostrar diretamente as protofibrilas como sub-estrutura de uma microfibrila ou qualquer outro elemento.

b) as protofibrilas apareciam comumente tanto nas coníferas como nas folhosas estudadas.

c) os diâmetros encontrados para as mesmas variavam de 25 a 50 $\text{\AA}$.

d) os diâmetros não eram constantes dentro das espécies.

e) as protofibrilas pareciam não ter um comprimento definido, mas pareciam terminar pela coalescência com uma protofibrila adjacente.

f) não foram encontradas estruturas que sugerissem um arranjo micelar.

g) as protofibrilas apareciam dispostas num modelo espiral.

Quando, por exemplo, as paredes celulares das fibras são suavemente hidrolizadas, as microfibrilas tornam-se visíveis perfeitamente no microscópio eletrônico. Elas aparecem aí com comprimentos variáveis de 600 a 2500 $\text{\AA}$ e diâmetros de 100 a 400 $\text{\AA}$; RANBY & RIEI (1950); MUKHERSEE et al (1951); FREY-WYSSLING (1951) e outros.

Tem sido verificado que o diâmetro médio das microfibrilas depende aparentemente da origem da celulose e aumenta na ordem: madeiras - bactérias - animais - rami.

Reforçando a idéia que as microfibrilas eram constituídas de fibrilas elementares agrupadas, FREY-WYSSLING em 1959 afirmava que as primeiras eram constituídas por algumas unidades das segundas, talvez quatro, e que as últimas possuíam diâmetros de 50 a 100 $\text{\AA}$ além de uma natureza completamente cristalina.

Em 1970, FENGEL apresentava na literatura mundial um modê esquemático da ultra-estrutura das microfibrilas. Segundo o autor êste modêlo não deveria ser considerado como definitivo, porém como uma aproximação sujeita a reparos quando provados. Continuava o autor dizendo ser bem conhecida a característica das moléculas de celulose de se ordenarem em fibrilas. As menores unidades fibrilares encontradas foram, conforme já citado, as fibrilas elementares ou protofibrilas com diâmetro de 30 - 35 Å. Estas protofibrilas estariam, conforme Fengel, agrupadas em unidades maiores de 120 Å, sendo que as interfaces entre as protofibrilas estariam formadas por cadeias celulósicas pouco ordenadas e por cadeias de polioses.

O estágio superior em tamanho nêste sistema seria representado pela microfibrila, que seria constituído de fibrilas de 120 Å. Esta unidade parecia não ser estável pois era facilmente subdividida em sub-unidades de 120 Å.

As microfibrilas por sua vez eram envolvidas por polioses e lignina.

A figura 3 mostra esquemáticamente o modêlo de organização ultra-estrutural proposto por FENGEL:

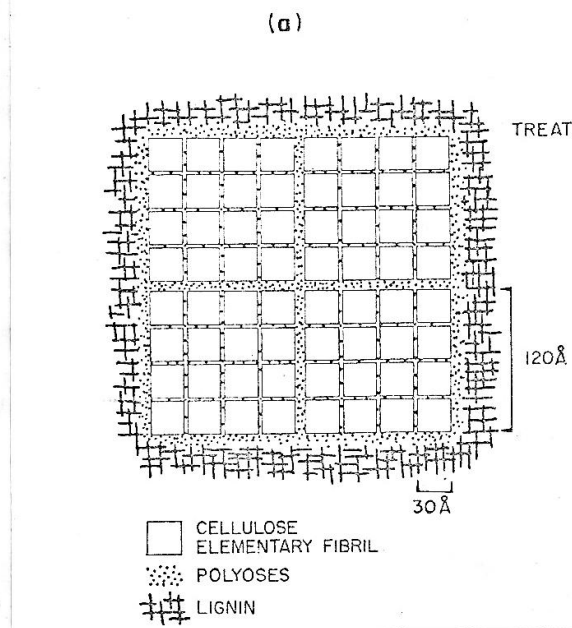


Figura 3: Modelo de organização ultra-estrutural de uma - microfibrila.

WARDROP (1969) fazia menção que as microfibrilas de celulose podiam diferir em sua organização molecular nas diferentes estruturas da parede celular. Assim, notava-se que o grau de polimerização da celulose na parede primária do algodão era aproximadamente a metade que o da parede secundária. Em estudos anteriores - MARX-FIGIN (1966) e SCHULZ (1966) mostraram que o grau de polimerização na parede secundária chegava a 14.000; enquanto na primária - variava de 2.000 a 6.000.

5. ORIENTAÇÃO DAS MICROFIBRILAS

Embora as microfibrilas sejam heterogêneas e não necessariamente idênticas numa mesma célula, elas são claramente consideradas como unidades estruturais. Pelo visto anteriormente podemos - concluir que os estudos de orientação das cadeias celulósicas nas células correspondem aos estudos da orientação destas microfibrilas.

Durante os últimos quarenta anos um grande número de informações tem sido acumuladas na literatura mundial acerca desta - orientação. Observou-se neste período que as orientações determinadas pelas análises com raios X e polarização são essencialmente as mesmas determinadas no microscópio eletrônico. Tem-se notado ainda que esta orientação é imposta pela atividade vital do citoplasma, - tornando-se importantíssimo o estudo da biofísica e fisiologia da planta.

O conhecimento perfeito da herdabilidade deste caráter deve também merecer atenção, uma vez que parece ser o mesmo um caráter transmissível aos descendentes, embora não se saiba ainda até que ponto, ou qual o mecanismo de herança envolvido.

Em todas as células alongadas nas quais as microfibrilas estão orientadas como uma espiral ao redor da célula, o ângulo varia enormemente entre as células e mesmo numa única célula.

Com o desenvolvimento dos estudos nêsse campo, passou-se a notar que esta variação ocorria principalmente devido às variações nas dimensões das células, nas suas composições químicas e nos seus ritmos de crescimento. Notou-se também que a correlação mais evidente era a existente entre o comprimento da célula e a orientação microfibrilar.

Assim, nas células de pequeno comprimento (vasos, fibras libriformes) as microfibrilas se colocam comumente em espirais quase horizontais, com ângulos maiores, e, nas células maiores como os traqueóides, as espirais são mais íngremes (ângulos menores) e nas células muito longas (rami, juta, linho, etc) elas se orientam quase longitudinalmente.

A primeira equação para expressar esta relação foi proposta por PRESTON (1934) como sendo

$$L = K \cdot \cot \theta$$

onde:

L = comprimento médio da célula.

θ = ângulo entre a direção da microfibrila e o comprimento da célula.

Visto que θ passou a ser medido óticamente através o uso do microscópio polarizado, PRESTON (1948) corrigiu sua equação para

$$L = A + B \cdot \cot \theta_s$$

onde:

A e B = constantes.

θ_s = ângulo corrigido em função da largura b da célula, considerando-se que a relação $b/\sin \theta$ seja aproximadamente constante.

Este tipo de relação deve provavelmente se aplicar a qual quer camada da parede celular. Aqui reside um dos mais intrigantes problemas da física da parede celular. Sabe-se que a parede secundária deposita-se depois que se completou a elongação da célula e sabe-se também que a estrutura da parede primária é bastante diferente da estrutura da parede secundária.

De alguma maneira, não explicada, o citoplasma orienta a deposição da celulose de tal forma que a relação matemática proposta por HRESTON explica satisfatoriamente o fenômeno. É certo, entretanto, que as dimensões celulares por si só não são as responsáveis pela orientação microfibrilar.

Estas observações, relacionando orientação microfibrilar com morfologia da fibra, foram básicas para os estudos que procuravam relacionar orientação microfibrilar e propriedades mecânicas, - tanto da madeira como de fibras isoladas. WARDROP (1951) mostrou - que a carga de ruptura em testes de tensões aumentava com o comprimento da fibra.

Mais recentemente foi possível medir a carga de ruptura - de fibras individuais e aqui também notou-se que a mesma era menor nas fibras menores, em que o ângulo de orientação das microfibrilas com relação ao eixo era menor. É interessante ainda observar que - a carga de ruptura era maior para fibras úmidas que para fibras secas. Isso foi explicado por HERMANS (1949) como uma melhor distribuição da carga nas fibras úmidas.

Importante trabalho, procurando relacionar ângulo fibrilar e diâmetro da protofibrila com condições de cozimento e refinação da celulose, foi realizado em 1966 por Mc GOVERN. Os resultados encontrados pelo autor mostravam que em geral os ângulos fibrilares eram menores nas células de lenho tardio, tanto na madeira como na celulose obtida a partir do mesmo.

Notou ainda que o ângulo fibrilar diminuía com o decréscimo do rendimento bruto e que este ângulo tinha influência em certas propriedades das fibras, especialmente no módulo de elasticidade.

6. RESISTÊNCIA DAS FIBRAS CELULÓSICAS - SOB O PONTO DE VISTA PAPELEIRO

Algumas teorias tem sido propostas nos últimos 10 anos, - buscando correlacionar as propriedades mecânicas da folha de papel com as fibras componentes. Os pontos de vista mais importantes são os concernentes ao módulo de Young e ao módulo de rigidez da fibra.

Tem-se observado que a literatura é rica em trabalhos de resistência mecânica de fibras têxteis (algodão, rami, linho, seda) porém muitas poucas contribuições existem para fibras de madeira.

HILL, em 1967, propôs-se a investigar o comportamento de fibras individuais de polpas celulósicas de Pinus palustris quando submetidas à fadiga. Através uma metodologia e instrumentação bastante aperfeiçoada, chegou a importantes conclusões com respeito às resistências mecânicas das fibras (módulo de elasticidade, carga de ruptura, resistência à tensão, alongação, trabalho para ruptura). Finalizava o autor dizendo que as propriedades mecânicas da fibra - eram dependentes da estrutura interna da fibra e alterações na estrutura conduziam a variações nos testes aplicados. Dentre as propriedades estudadas, o módulo de elasticidade foi a propriedade - mais sensível às alterações estruturais.

Em 1968, Mc INTOSH & UHRIG investigaram a relação existente entre refinação das fibras e suas características mecânicas. Os resultados destas pesquisas mostraram que a refinação das fibras do lenho tardio de Pinus taeda diminuía suas cargas de ruptura, resistência à tensão e módulo de elasticidade. Por outro lado, o efeito era contrário para as fibras da polpa obtida do lenho inicial. A alongação das fibras do lenho tardio aumentava com a intensificação do tratamento mecânico, enquanto diminuía para as fibras do lenho - inicial. Estes resultados, em conjunto, pareciam sugerir uma reorganização molecular e fibrilar na parede da célula, com a refinação, principalmente para o lenho inicial.

Esse mecanismo é provavelmente similar ao encontrado por ALEXANDER (1966), no qual o ângulo fibrilar de fibras de lenho inicial, decrescia com a refinação.

7. PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS FIBRILAS DE CELULOSE

Tem sido até agora bastante enfatizado neste trabalho, - que as propriedades mecânicas da parede celular vegetal são funções primárias de sua estrutura. Entretanto são raras as tentativas feitas, procurando correlacionar a estrutura da parede com estas propriedades. Alguns trabalhos pioneiros e de grande importância foram realizados em fibras de sisal por SPARK et al (1958) e também - por BALASHOV et al (1957), sendo que para madeira, destacam-se os estudos de WARIOP (1951). A maioria dos trabalhos neste sentido - encontram-se entre as fibras têxteis, especialmente para o algodão. MEREDITH (1946) e HEARLE (1963) foram os primeiros a tentar expressar matematicamente estas correlações, utilizando-se de modelos matemáticos satisfatórios. É HEARLE porém quem, trabalhando na Universidade de Manchester (Inglaterra), conseguia trazer contribuições valiosas como a publicada em 1967, onde dá com detalhes os mecanismos e teorias de deformação de fibras de lã, algodão e rayon. No mesmo ano, SPENCER-SMITH publicava uma revisão com mais de 200 referências sobre a estrutura de fibras celulósicas, com particular ênfase às propriedades óticas, mecânicas e elétricas.

A deformação mecânica a baixas tensões é geralmente usada na análise do comportamento e propriedades físicas de materiais estruturais como papel, polímeros, metais, etc. A relação esforço-relaxamento é uma das mais significantes características dos materiais. A deformação mecânica de microamostras tem sido possível de se verificar com o uso de microscopia eletrônica. Baseado nestas - informações ASUNMAA (1966) examinou fibras celulósicas de Pinus sp. O autor aplicava diversas intensidades de cargas às fibras, porém - como as forças não foram medidas, as informações não podiam ser interpretadas quantitativamente. Diferentes modelos de deformações - foram conseguidos, havendo alguma relação entre deformação e perda da estrutura helicoidal das fibrilas.

São, porém, os trabalhos de CONREY & PRESTON (1966) e - BALASHOV, PRESTON, RIPLEY & SPARK (1957) que permitiram a retirada de preciosas informações acerca da resistência das fibrilas celulósicas. Os equipamentos especiais usados para o propósito de aplicação das cargas é perfeitamente descrito em ambos os trabalhos.

A metodologia empregada foi também toda especial. BALASHOV e colaboradores, por exemplo, provocavam uma maceração suave das fibras de sisal a fim de não alterar suas características. A seguir, as fibras eram umedecidas em água durante 30 minutos para depois serem mecânicamente ensaiadas. Como consequência do umedecimento tinha-se uma lubrificação das microfibrilas e a carga aplicada se distribua mais uniformemente. Para as observações de alteração da orientação fibrilar durante a extensão da fibra, produziam-se duas condições de esticamento: 5 e 10%. A cada condição estabelecia-se um diagrama de raio X. A recuperação da fibra depois de cada carga era também analisada. Observações ao microscópio eletrônico revelaram que o ângulo fibrilar θ diminuía com o esticamento da fibra. O esticamento de fibras naturais envolveria assim a reorientação dos componentes celulósicos, da mesma forma como acontecia para celulose regenerada. As propriedades de elasticidade das fibras deveriam depender sobretudo da orientação e reorientação das microfibrilas após seu esticamento. Para exemplificar a linha de pensamento que estavam seguindo, os autores lançaram a seguinte hipótese: se as microfibrilas tivessem um diâmetro de 100 Å e a célula 20 micra de diâmetro e 3 micra de espessura da parede, deveriam existir aproximadamente 12×10^5 microfibrilas formando a parede secundária (admitia-se $\theta \approx 40^\circ$). Em cada um destes colares microfibrilares deveriam ocorrer certos reajustamentos durante o esticamento. Destes, os dois principais seriam: a) alteração na distância entre microfibrilas vizinhas; b) deslizamento das microfibrilas. Estes movimentos das microfibrilas seriam acompanhados por uma grande dissipação de forças, aumentando dessa forma a resistência da fibra à tensão. Concluíam os autores afirmando que as propriedades plástico-elásticas das fibras naturais dependiam principalmente do arranjo microfibrilar dos componentes da parede.

Em razão da importância antes relatada, uma atenção especial será dada na apreciação do trabalho de COWREY & PRESTON (1966). O propósito de ambos era tentar descrever a relação entre a estrutura da parede das células de madeira (*Picea sitchensis*) e uma propriedade mecânica (Módulo de Young inicial) e uma interpretação disso em termos de modelos matemáticos. A metodologia empregada foi cuidadosamente enunciada no trabalho, o que permite acompa-

-nhar perfeitamente o desenvolvimento das operações. A fim de interpretar os resultados experimentais em termos da estrutura da madeira, tornou-se necessário postular alguns modelos físicos correspondentes à estrutura e determinar o tipo de correlação entre o ângulo fibrilar e o módulo de Young inicial.

A despeito da natureza variável da madeira os autores conseguiram estudar a elasticidade inicial das fibras usando modelos matemáticos precisos.

Em 1963, HEARLE, trabalhando num problema similar ao dos últimos autores, mostrou que a deformação das fibras vegetais podia ser explicada pela combinação de a) esticamento das microfibrilas sem uma alteração no volume; b) esticamento do arranjo helicoidal.

A deformação pelo esticamento das microfibrilas tem-se tornado então o fator dominante no efeito sobre a elasticidade inicial da fibra.

8. IMPORTÂNCIA DESTA ESTUDO PARA A INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

A importância dos assuntos antes mencionados para a indústria de celulose e papel é altamente evidente, quer pela atenção - que tem merecido dos pesquisadores, quer pelas correlações com certos fenômenos desta indústria. Procurando mostrar esta importância, - DINWCOMIE (1965) e WARDROP (1969) entre outros, publicaram na revista oficial da T.A.P.P.I. (Technical Association of Pulp and Paper Industry) artigos de revisão à respeito de morfologia da fibra orientação das fibrilas, procurando correlacioná-las com propriedades do papel final obtido.

A opinião dominante de técnicos e pesquisadores é que os característicos de morfologia e resistência das fibras e fibrilas - são responsáveis por importantes propriedades da celulose e papel - como: resistência à refinação, desfibrilamento, ligação inter-fibras, formação da folha, resistência ao rasgo, ao arrebitamento, à tensão e muitas outras propriedades.

9. IMPORTÂNCIA DÊSTE ESTUDO PARA AS MATÉRIAS PRIMAS BRASILEIRAS

Conforme se pôde observar neste trabalho, a importância - dêste estudo foi comprovadamente relatada e apesar disso nenhuma menção se tem de trabalhos de pesquisa científica realizados com nossas matérias primas. Ora, o Brasil desfrutando da condição de se - colocar entre os 20 maiores produtores de papel e papelão e entre - os 15 maiores produtores de celulose, além de possuir uma das maiores áreas florestais do mundo, deveria, já que não se tem feito - isso até agora, passar a se dedicar a êste estudo com afinco, uma vez que, pesquisadores áptos e laboratórios bem equipados, não faltam em suas universidades.

Urge que se tenham as informações mais detalhadas possíveis acerca de nossas matérias primas, a fim de que êstes conhecimentos científicos básicos permitam melhor interpretar muitos fenômenos comuns à nossa tecnologia e resolver seus problemas em bases altamente científicas.

10. BIBLIOGRAFIA

ALEXANDER, S.D. - (1966) - PhD Thesis, Syracuse Univ.

ASUNMAA, S. K. - (1966) - Tappi 49 (7) : 319

BALASHOV, V. & R. D. PRESTON - (1955) Nature 176 : 64

BALASHOV, V. ; R. D. PRESTON ; G. W. RIPLEY & L.C. SPARK (1957) -
Proc. Roy Soc. B. 146 : 460

BUCHER, H. - (1957) - Holzforschung 11 : 102

COMIREY, D.R. & R.D. PRESTON - (1966) - Proc. Roy Soc. B, 166 - 245

DENNIS, D.T. & R.D. PRESTON - (1961) - Nature 191 : 667

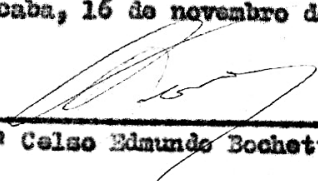
DINWOODIE, J.M. - (1965) - Tappi 48 (8) : 440

- ESAU, K. - (1959) - en "Anatomia Vegetal" - Barcelona.
- FAHNE, A. - (1967) - en "Plant Anatomy".
- FENIGEL, D. - (1970) - *Tapir* 53(3) : 497.
- FREI, E. ; R.D. PRESTON & G.W. RIPLEY - (1957) - *J. Exp. Botany* 8 (22): 139.
- FREY-WYSSLING, A. (1937) - *Protoplasma* 27 : 372.
- FREY-WYSSLING, A. (1951) - *Ma Kronol. Chem.* 6 : 7-14
- FREY-WYSSLING, A. (1959) - *Die pflanzliche Zellwand* Berlin.
- FREY-WYSSLING, A; K. MÜLLETHALER & R.W.G. WYCKOFF (1948) - *Experientia* 4:475.
- FREY-WYSSLING, A ; K. MÜLLETHALER & R.W.G. WYCKOFF - (1948) - *Experientia* 6(12) : 475.
- HEARLE, J.W.S. - (1963) - *J. Appl. Polymer Sci.* 7, 1207
- HEARLE, J.W.S. - (1967) - *J. Polym. Sci. C*, n° 20 : 215
- HERMANS, P.H. - (1949) - en "Physics and Chemistry of Cellulose Fibres" - Elsevier Publ. Comp.
- HESS, K - (1950) - *Kunstseide u. Zellwolle* 28 : 339.
- HEUSER, E. - (1944) - en "The Chemistry of Cellulose" - J. Wiley & Sons.
- HEYN, A.H.J. - (1954) - *J. Cell Biol.* 29(2).
- HILL, R. - (1967) - *Tapir* 50(8) : 432
- IMMEROUT, E.H. - (1963) - en "The Chemistry of Wood" - Interscience Publishers.
- LUNDQVIST, M. (1950) - *Holz forschung* 4 : 65.
- MANLEY, R. St. J. - (1965) - *Trend* (5).

- MAKZ - FIGIN, M. - (1966) - Nature 210 : 754.
- Mc GOVERN, S.D. - (1968) - M.S. Thesis at Syracuse Univ.
- Mc INTOSH, D.C. - (1967) - Tappi 50(10) : 482.
- Mc INTOSH, D.C. & L.O. UHRIG - (1968) - Tappi 51(6) : 268.
- MEREDITH, R. (1946) - J. Text. Inst. 37, T 205.
- MURCHIESE, S.M. ; J. SI KORSKI & H.J. WOODS - (1951) - Nature 167 : 821.
- NECESANY, V. (1966) - Drevar. Vyskum 1966(1) : 1.
- NIEDUSZYNSKI, I. & R.D. PRESTON (1970) - Nature 225 : 273.
- PRESTON, R.D. - (1934) - Phil. Trans. B.224 : 131.
- PRESTON, R.D. - (1948) - Biochim. Biophys. Acta 2 : 370.
- PRESTON, R.D. - (1951) - Progress Biophys. 2 : 17.
- PRESTON, R.D. - (1959) - Intern. Rev. Cytology 7 : 33.
- PRESTON, R.D. - (1964) - Form. Wood. For. Trees Symp. 2nd, Peter-
ham, Mass. 1963 : 169-188.
- PRESTON, R.D. - (1964) - Endeavour 23 : 153.
- PRESTON, R.D. ; E. NICOLAI ; R. REED & A. MILLARD - (1948) - Nature
162 : 665
- PRESTON, R.D. & G.W. RIPLEY - (1954) - Nature 174 : 76.
- RANBY, B.G. - (1954) - Makromol. Chem. 13 : 40.
- RANBY, B.G. & E. RIET - (1950) - Experientia 6 : 12.
- ROELOFFSE, P.A. & D.R. KREGER - (1954) - J. Exptl. Botany 5:24.
- RYNOLM, S.A. - (1965) - en "Pulping Processes" - Interscience Pu-
blishers.
- SCHULZ, G.W. - (1966) - Biochim. Biophys. Acta 112 : 81.

- SPARK, L.C. ; G. DARNBROUGH & R.D. PRESTON - (1958) - J. Text. Inst.
49, T 309.
- SPENCER-SMITH, J.L. - (1967) - Rev. Tex. Progr. 17 : 17.
- STAMM, A.J. - (1964) - em "Wood and Cellulose Science" - Ronald -
Press Comp.
- STEINBERSON, J.N. - (1950) - em "Pulp and Paper Manufacture. Vol. I".
Mc Graw Hill Book Comp.
- SULLIVAN, J.D. - (1968) - Tappi 51(11) : 501.
- TINCKEN, M.A.H. - (1948) - Fibres 9 : 417.
- WARREN, A.B. - (1951) - Austr. J. Sci B 4(4) : 391.
- WARREN, A.B. - (1962) - Botan. Rev. 28 : 241.
- WARREN, A.B. - (1969) - Tappi 52(3) : 396.
- WARREN, A.B. & H.E. DADS WELL. - (1951) - APPITA, Proc. 5 : 204.
- WARREN, A.B. & H.E. DADSWELL - (1957) - Holzforschung 11 : 33.
- WIESNER, J. (1892) - "Die Elementarstr. usw." Viena.

Piracicaba, 16 de novembro de 1971.


Eng^o Agr^o Celso Edmundo Bochetti Poelkel