

***EFEITO DO TEOR E ESTRUTURA DE  
XILANA DE POLPAS BRANCAS DE E.  
GLOBULUS NA SUA TENDÊNCIA PARA A  
HORNIFICAÇÃO***

**Felipe Rebuzzi dos Santos  
Mestre em Celulose e Papel**

**Belo Horizonte, 07 de março 2007**

# Estrutura da Apresentação

---

---

**1 - Introdução**

**2 - Objetivos**

**3 - Materiais e Métodos**

**4 - Estudo do fenômeno hornificação**

- **Hornificação da polpa ao sulfato e ao sulfito**
- **Efeito da hornificação nas propriedades físicas das polpas**
- **Efeito da glucoronoxilana na hornificação das polpas**
- **Alterações supramoleculares sofrida pela celulose**

**5 - Conclusões**

**6 - Agradecimentos**

# Introdução

---

---

A hornificação pode ser definida como um conjunto de fenômenos físico-químicos que ocorrem na polpa durante o processo de remoção de água.

As consequências associadas a hornificação são:

- Re-arranjo das cadeias de polissacarídeos, resultando em alterações de propriedades das fibras:
  - Redução da flexibilidade, aumento de “stiffness”
  - Colapso superficial
  - Intumescimento limitado em água
  - Perda de capacidade de ligação entre fibrilas

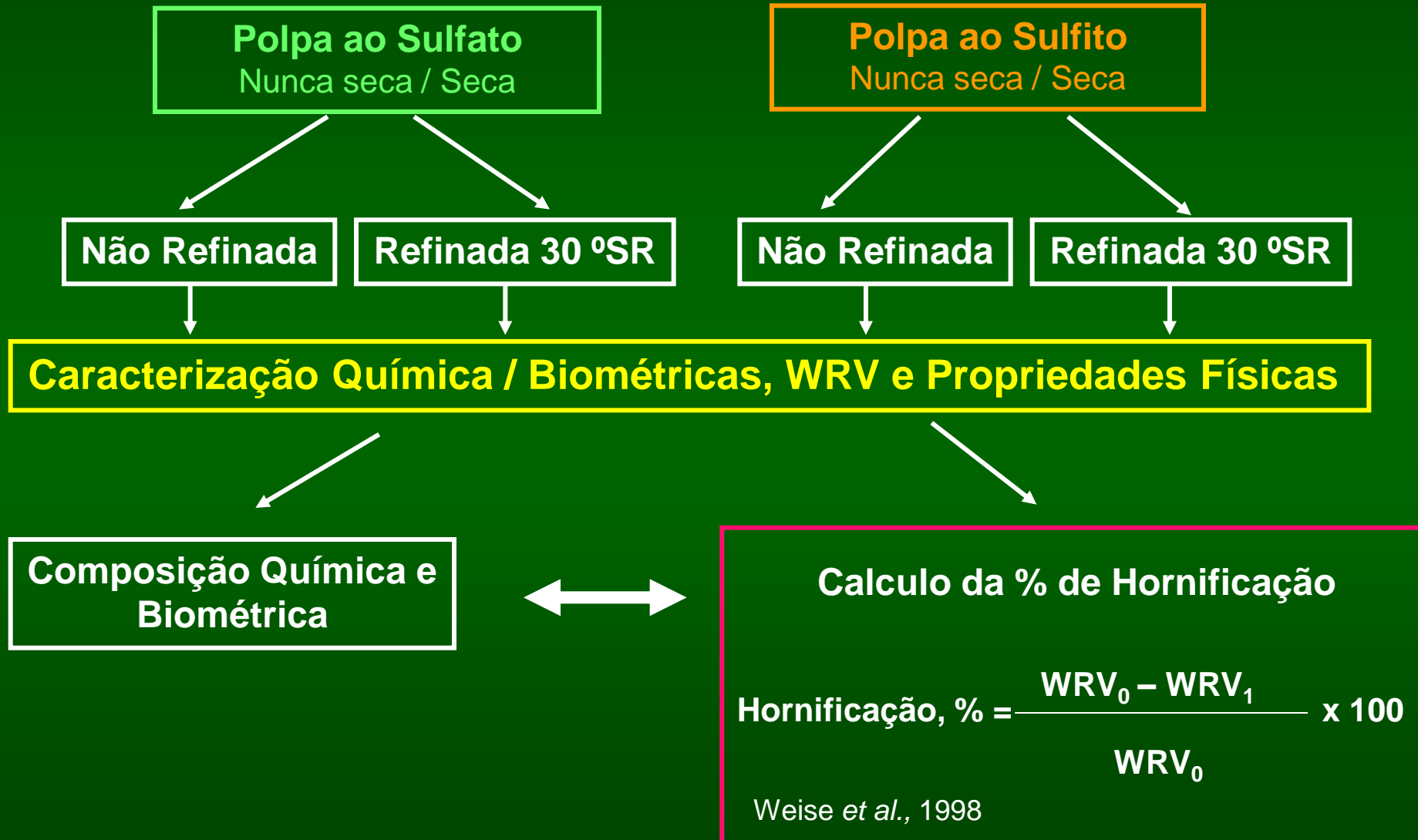
# Objetivo

---

---

**Estudo do fenômeno de hornificação,  
através da verificação da influência do  
teor e estrutura das glucoronoxilanas**

# Materiais e Métodos



# Materiais e Métodos

## Composição química e parâmetros biométricos das polpas brancas (90% ISO)

Polpa	$\alpha$ - Cellulose%	Pentosanas%	Lignina%	Grupos COOH mmol/100g
Sulfato	78,8	16,8	0,12	10,7
Sulfito	91,3	6,0	1,10	8,9

Polpa	Viscosidade intrínseca cm <sup>3</sup> /g	Comprimento médio ( $L_w$ ) mm	Coarseness mg/m	Finos % (<0.15 mm)
Sulfato	1000	0,69	0,074	7,5
Sulfito	1100	0,61	0,077	10,6

# Materiais e Métodos

## Estudo da porcentagem de xilana na polpa ao sulfato branca

**Polpa Branca  
(sulfato)**



**Extração com 10% KOH (0.01% NaBH<sub>4</sub>)  
(30-180 min), temperatura ambiente,  
pressão atmosférica**



**Lavagem até pH neutro  
(secagem artificial das  
folhas das polpas 140°C)**

## Isolamento e análise de xilana da polpas brancas

**Polpa Branca  
(Sulfato / Sulfito)**



**Extração com DMSO**



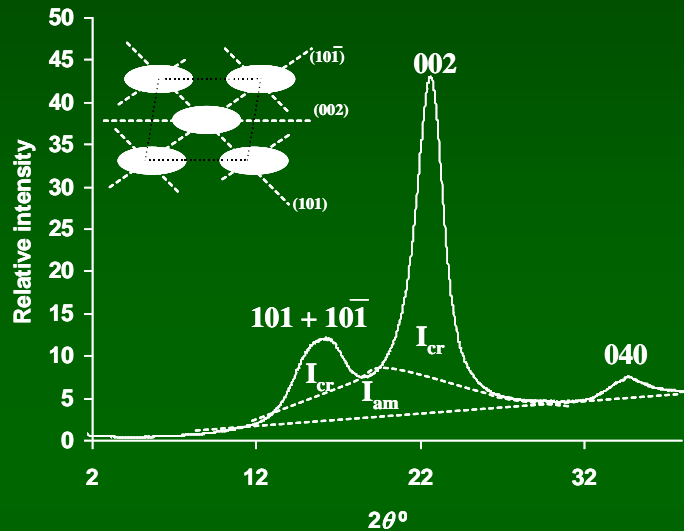
**Precipitação em MeOH-EtOH-H<sub>2</sub>O  
Centrifugação/Secagem com vácuo**



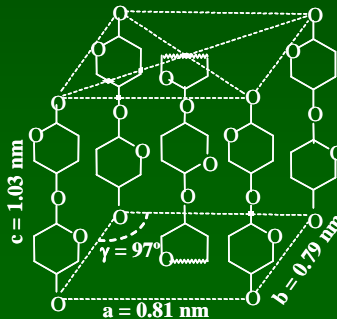
**Dissolução em D<sub>2</sub>O  
Análise <sup>1</sup>H RMN/GPC**

# Materiais e Métodos

## Grau de Cristalinidade (GC) e Índice de Cristalinidade da celulose nas polpas



### Análise RX



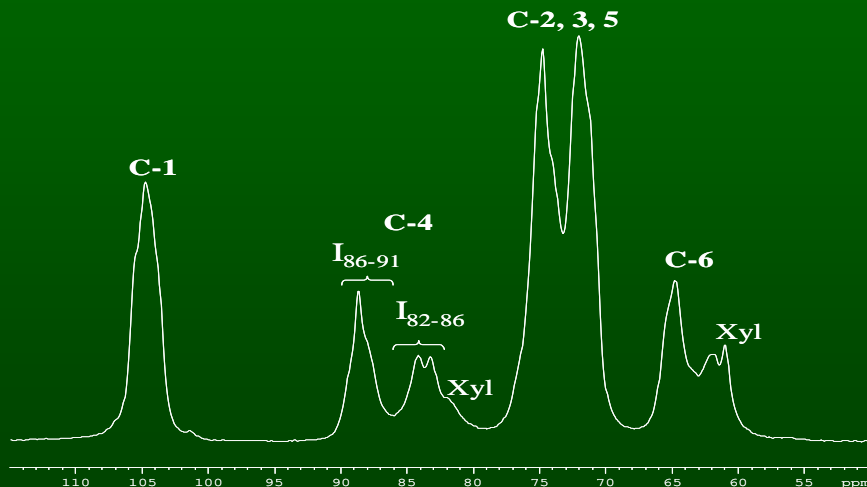
$$1 \quad GC_0, \% = \frac{I_{cr}}{I_{cr} + I_{am}} \times 100$$

$$2 \quad GC, \% = GC_0 (1 + 0.3(w^{-1} - 1))^{-1}$$

$$3 \quad L_{002}, \text{ nm} = \left[ \frac{1}{(\beta \cos \theta / \lambda)^2 - 0.0162} \right]^{-1}$$

M.Ya. Ioelovitch, et al. Khimiya Dreveciny, N4: 27-33 (1991).

### Análise RMN-sólidos (<sup>13</sup>C CP-MAS NMR)



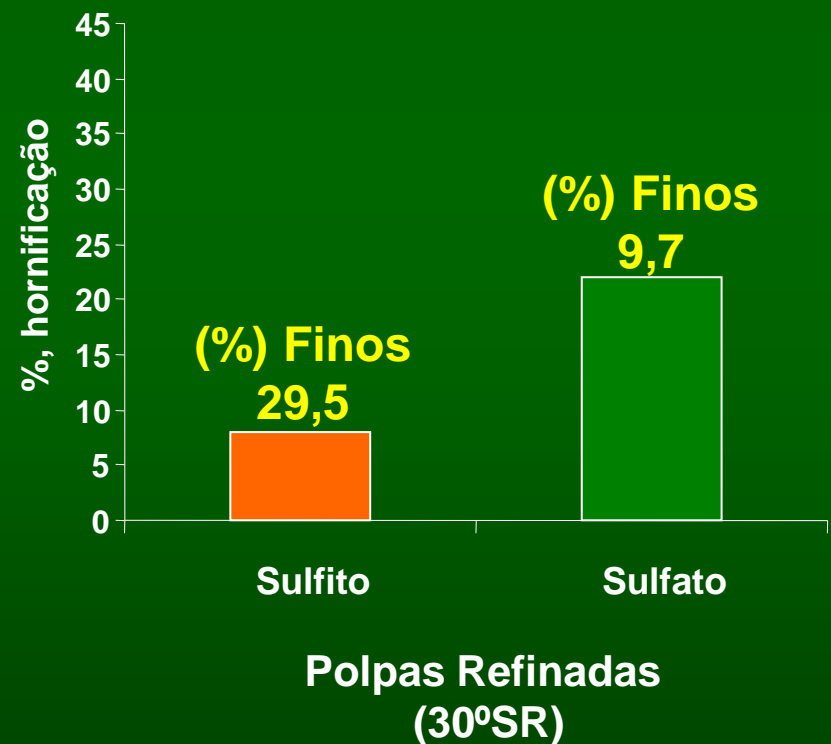
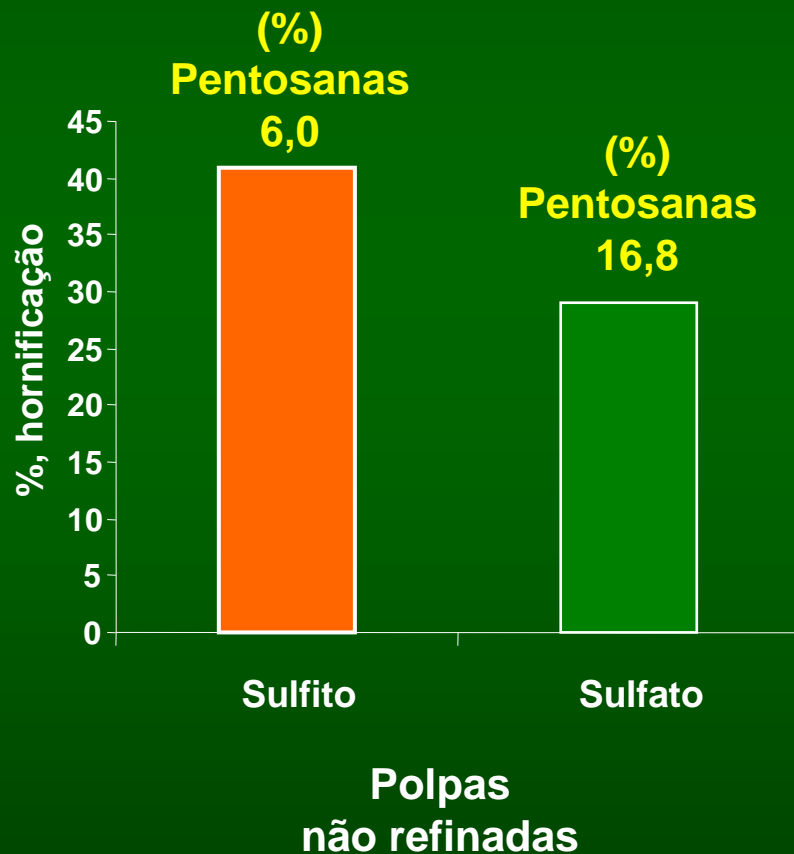
$$4 \quad IC, \% = \frac{I_{86-91}}{I_{86-91} + I_{82-86}} \times 100$$

K. Wickholm, et al. Carbohydr. Res., 312: 123-129(1998).



# Estudo do fenômeno hornificação

## Porcentagem de hornificação das polpas ao sulfato e ao sulfito



# Estudo do fenômeno hornificação

<b>Polpa Sulfito</b>	<b>Estouro kPa.m<sup>2</sup>/g</b>		<b>Tração N.m/g</b>		<b>Rasgamento N.m<sup>2</sup>/g</b>		<b>Scott J/m<sup>2</sup></b>	
	NR	30 °SR	NR	30 °SR	NR	30 °SR	NR	30 °SR
Nunca seca	1,16	2,87	25	50	3	7	128	350
Seca	0,50	2,09	14	42	2	5	80	250
<b>Perda de propriedades (%)</b>	<b>57,0</b>	<b>27,0</b>	<b>44,0</b>	<b>16,0</b>	<b>34,0</b>	<b>28,0</b>	<b>37,5</b>	<b>28,0</b>

<b>Polpa Sulfato</b>	<b>Estouro kPa.m<sup>2</sup>/g</b>		<b>Tração N.m/g</b>		<b>Rasgamento N.m<sup>2</sup>/g</b>		<b>Scott J/m<sup>2</sup></b>	
	NR	30 °SR	NR	30 °SR	NR	30 °SR	NR	30 °SR
Nunca seca	2,00	4,69	38	76	6	9	122	401
Seca	1,28	4,29	29	66	4	8	97	292
<b>Perda de propriedades (%)</b>	<b>36,0</b>	<b>9,0</b>	<b>23,0</b>	<b>13,0</b>	<b>33,0</b>	<b>12,0</b>	<b>21,0</b>	<b>27,0</b>

# Estudo do fenômeno hornificação

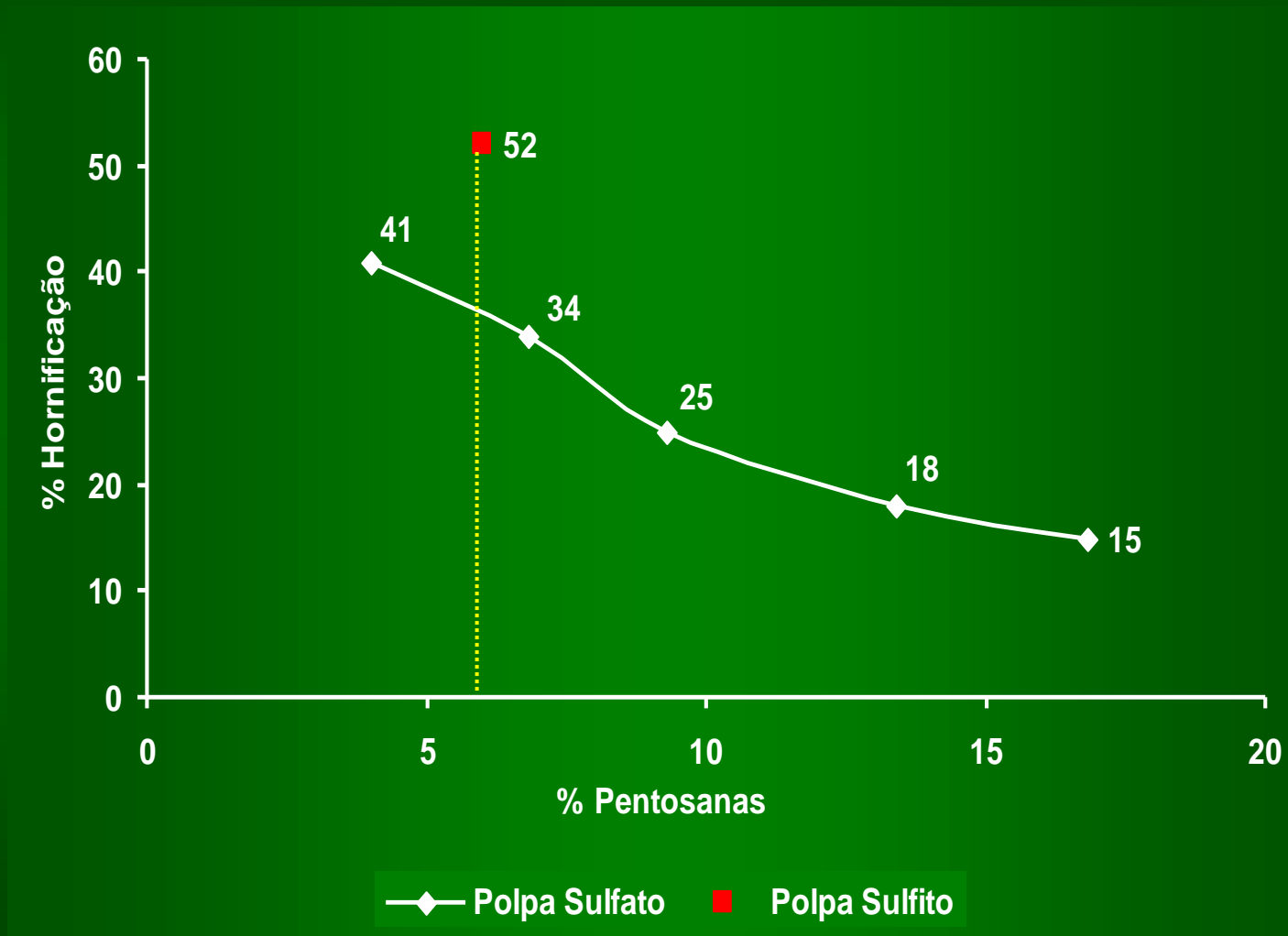
---

## Interpretação

- 1) Polpas após a *secagem* sofrem uma redução nas propriedades físicas;
- 2) *Polpas não refinadas* (NR) Sulfito e Sulfato, sofrem maior perda das propriedades quando comparadas com *polpas refinadas* (30°SR);
- 3) Polpa Sulfito sofrem maior redução nas propriedades quando comparadas com polpas Sulfato (*% Pentosanas*).

# Estudo do fenômeno hornificação

## Efeito do teor de xilana na hornificação das polpas



# Estrutura da Glucoronoxilana das polpas

Fragmento da estrutura de xilana	Abundância relativa (100 unidades de xilana)		
	Xilanas <i>Evtuguin et al., 2003</i>	Xilanas (polpa Sulfato)	Xilanas (polpa Sulfito)
$\rightarrow 4$ )- $\beta$ -D-Xylp-(1 $\rightarrow$ (Xyl)	45	91	88
$\rightarrow 4$ )[3-O-Ac]- $\beta$ -D-Xylp(1 $\rightarrow$ (Xyl-3Ac)	24	1	2
$\rightarrow 4$ )[2-O-Ac]- $\beta$ -D-Xylp-(1 $\rightarrow$ (Xyl-2Ac)	15	3	3
$\rightarrow 4$ )[3-O-Ac][2-O-Ac]- $\beta$ -D-Xylp-(1 $\rightarrow$ (Xyl-2,3Ac)	6	1	-
$\rightarrow 4$ )[4-O-Me- $\alpha$ -D-GlcpA-(1 $\rightarrow$ 2)][3-O-Ac]- $\beta$ -D-Xylp- (1 $\rightarrow$ (Xyl-3Ac-2GlcA)	10	2	7
4-O-Me- $\alpha$ -D-GlcpA-(1 $\rightarrow$ (MeGlcA)	7	2	9
$\rightarrow 2$ )-4-O-Me- $\alpha$ -D-GlcpA-(1 $\rightarrow$ (MeGlcA-2Gal)	3	2	-
<b>Grau substituição</b> (100 unidades de xilana por grupos acetilos)	61	8	12
<b>Peso molecular médio (kDa)</b>	36,0	24,0	8,1

# Estudo do fenômeno hornificação

---

## Interpretação

- 1) Polpa Sulfato possui Xilana com maior peso molecular e com menor grau de substituição, atribuindo característica de cadeia longa e pouco substituída.
- 2) Polpa Sulfito possui Xilana com menor peso molecular e com maior grau de substituição, atribuindo característica de cadeia curta e substituída.

# Estudo do fenômeno hornificação

## Efeito do teor das glucoronoxilanas nas propriedades físicas das polpas

<b>Polpa Sulfato não refinadas</b>	Estouro kPa.m <sup>2</sup> /g	Tracção N.m/g	Rasgamento N.m <sup>2</sup> /g	Scott J/m <sup>2</sup>
Pentosanas 16,8 %	0,43	13	1,92	61
Pentosanas 13,4 %	0,65	15	1,60	56

# Alterações supramoleculares sofrida pelas polpas

---

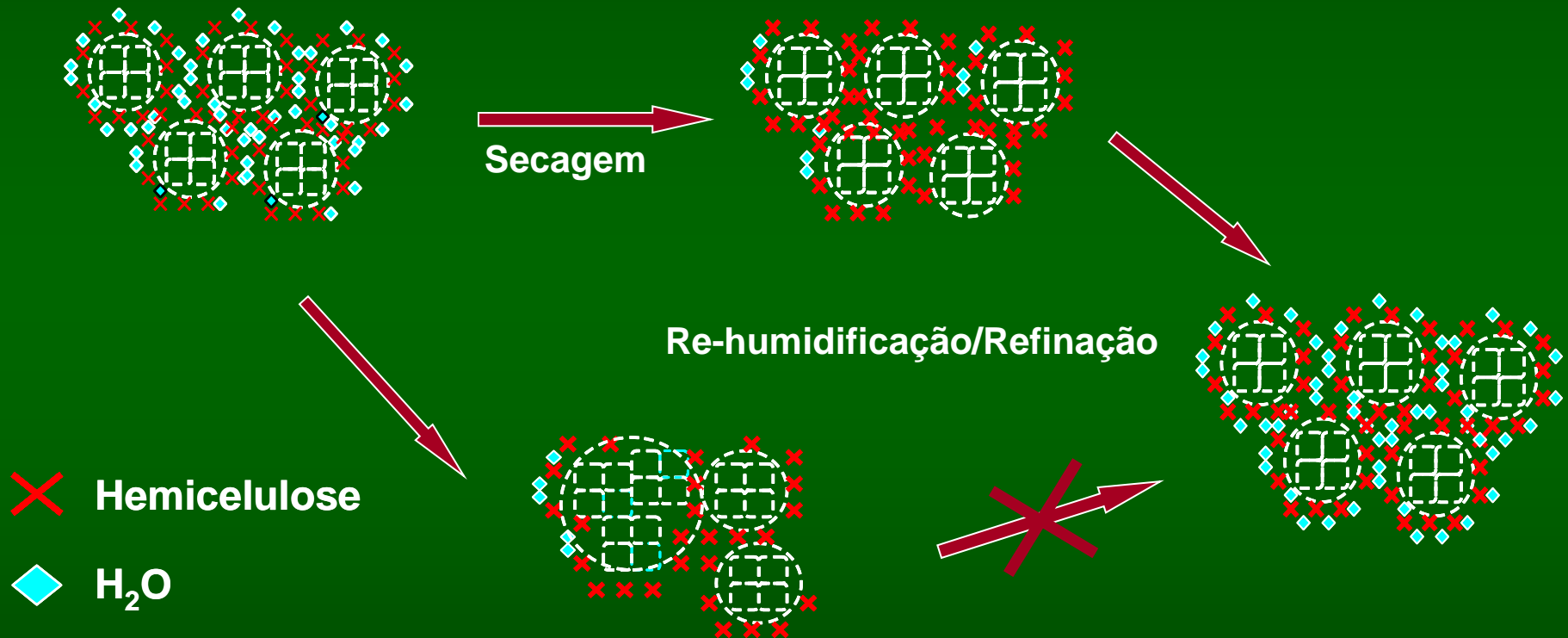
Fenômenos causados pela ausência de **Hemiceluloses** nas polpas durante o processo de remoção de água.

- 1) Agregação das microfibrilas;
- 2) Cocrystalização da fibrila elementar;
- 3) Recristalização da parte paracristalina da celulose;
- 4) Recristalização da parte amorfa da celulose.



# Alterações supramoleculares sofrida pelas polpas

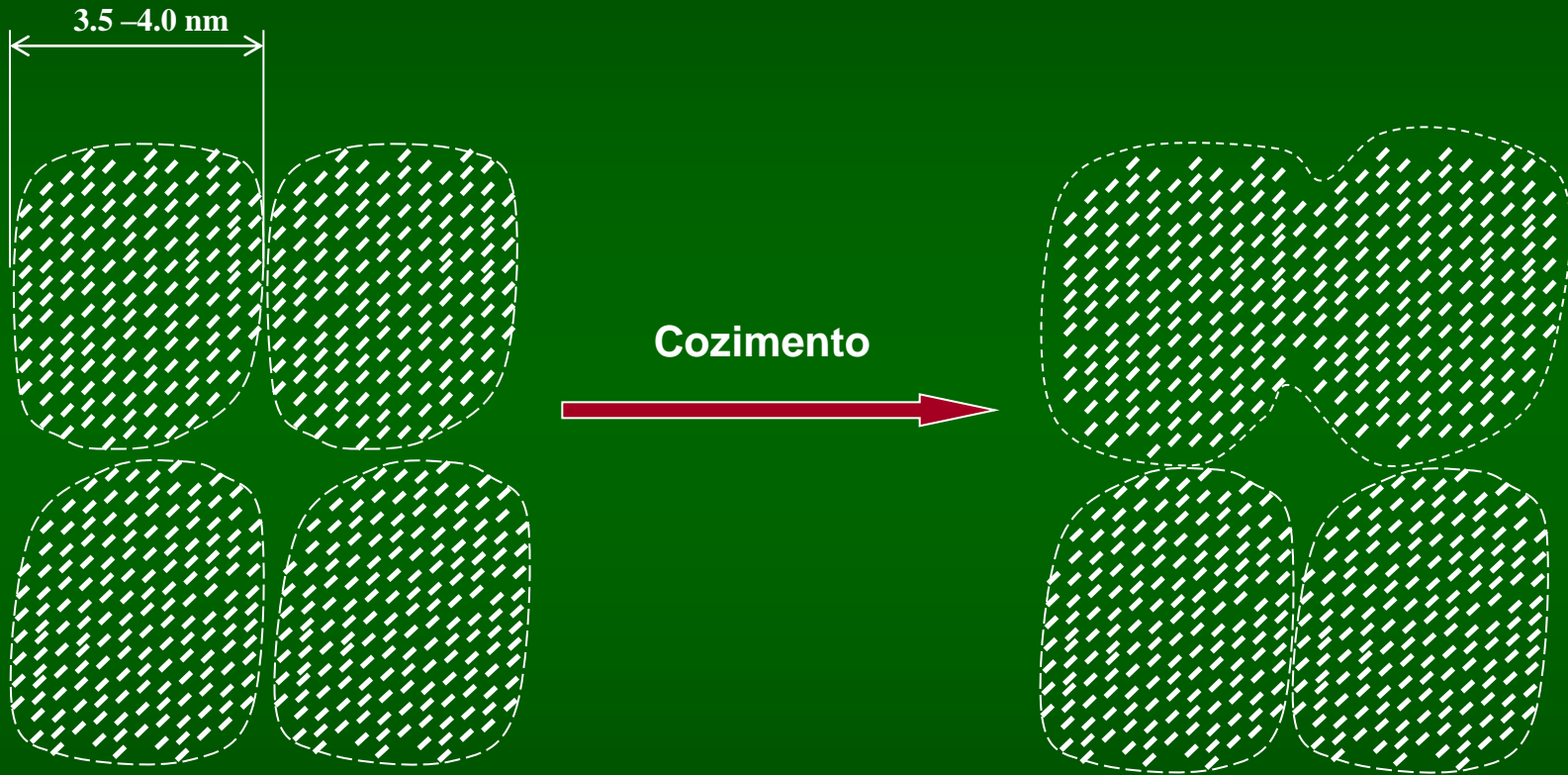
Mecanismo de agregação das microfibrilas durante a secagem das polpas



A.M. Scallan and A.C. Tigerström. *J. Pulp Paper Sci.* 18: J188-J193 (1992).  
E.-L. Hult et al. *Polymer*, 42: 3309-3314 (2001).

# Alterações supramoleculares sofrida pelas polpas

## Cocristalização da fibrila elementar



M.Ya. Ioelovitch, et al. Khimiya Dreveciny, N5: 10-13 (1989).

E.-L. Hult et al. Polymer, 42: 3309-3314 (2001).

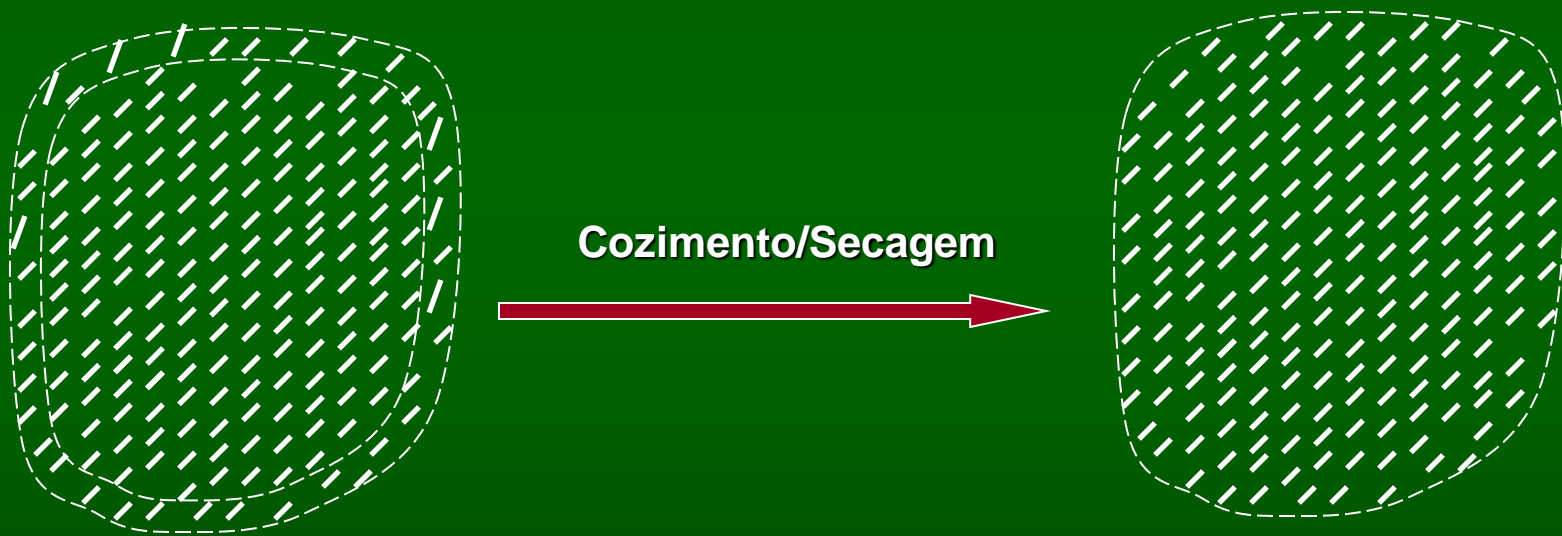
R.H. Newman. Cellulose, 11: 45-52 (2004).

# Alterações supramoleculares sofrida pelas polpas

---

---

## Recristalização da parte paracristalina da celulose

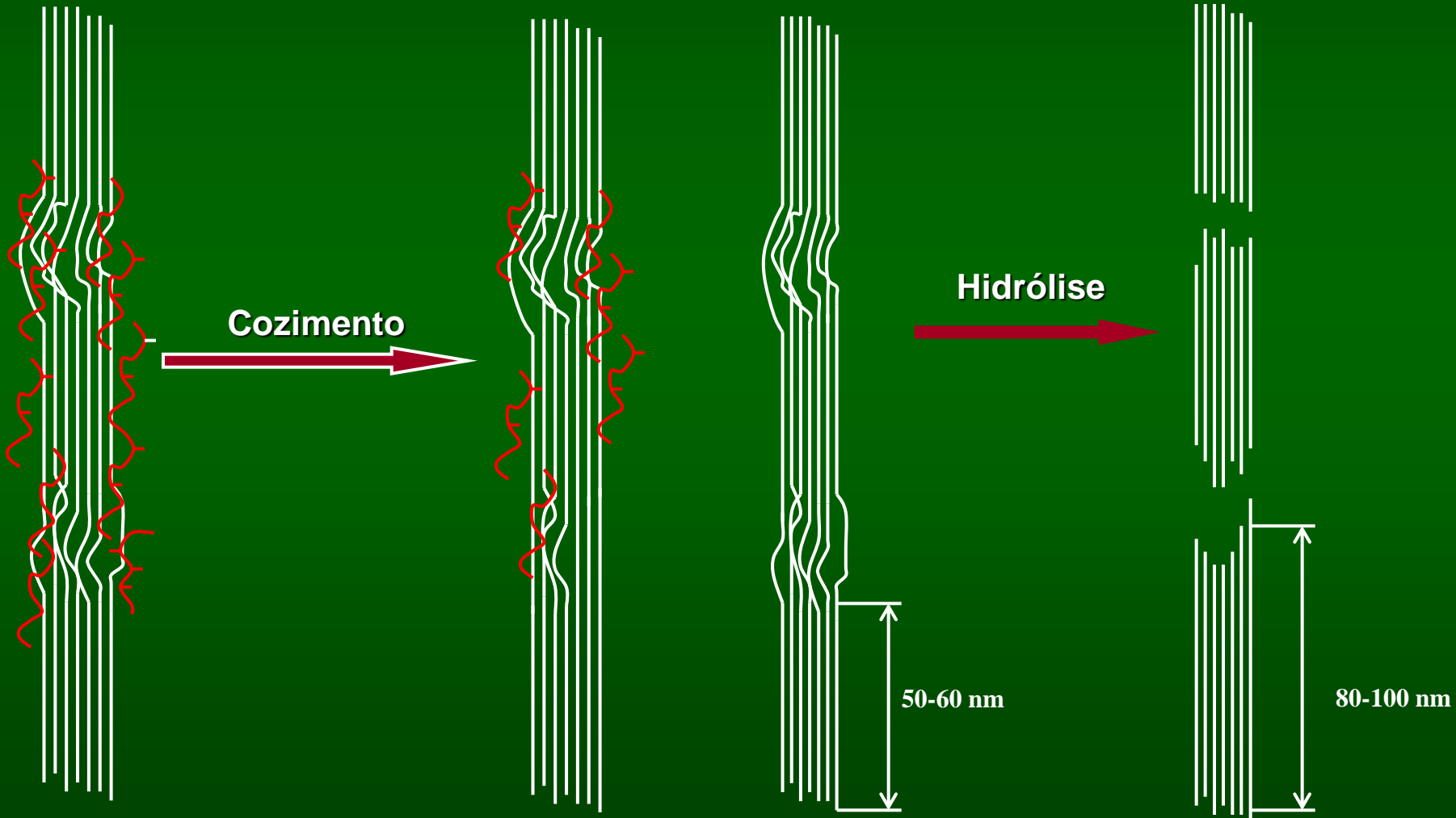


B. Ranby. J. Polymer Science, 51: 9-15 (1961).

J. D. A. Clark. , Pulp Technology and Treatment for Paper, Miller Freeman Publ., San Francisco (1985).

# Alterações supramoleculares sofrida pelas polpas

## Recristalização da parte amorfa da celulose



# Alterações supramoleculares sofrida pelas polpas

## Resultados das alterações na estrutura supramolecular da celulose

Polpa	Cristalinidade, %		L <sub>002</sub> , nm	
	GC (±0.3%)	IC (±0.4%)	Raio X (±0.1 nm)	RMN (±0.3 nm)
Sulfato nunca seca	68.7	59.7	5.8	6.0
Sulfato seca	70.4	60.4	5.6	5.5
Sulfito nunca seca	67.2	56.3	4.9	4.8
Sulfito seca	68.1	57.7	5.0	5.1

Polpa	Viscosidade intrínseca, (±3 cm <sup>3</sup> /g)
Sulfato nunca seca	105
Sulfato seca	111
Sulfito nunca seca	113
Sulfito seca	123

# Alterações supramoleculares sofrida pelas polpas

Influência do teor de glucoronoxilana nas alterações da estrutura supramolecular da celulose

Polpa Sulfato	Cristalinidade,%		Viscosidade intrínseca ( $\pm 3 \text{ cm}^3/\text{g}$ )
	GC ( $\pm 0.3\%$ )	IC ( $\pm 0.4\%$ )	
Pentosanas 16.8%	69.5	62.8	137
Pentosanas 13.4%	71.8	-	188
Pentosanas 9.3%	-	63.5	208
Pentosanas 4.0%	72.1	65.5	247

# Conclusões

---

---

- As glucuronoxilanas (GX) tem uma função determinante na hornificação.
- As alterações supramoleculares da celulose estão diretamente relacionadas ao teor de hemiceluloses e contribuem significativamente para a hornificação.
- A estrutura molecular das GX podem afetar a hornificação das polpas.

# Agradecimentos

---

---

- **Ao Instituto de Investigação RAIZ pelo apoio.**
- **As indústrias Portucel Cacia e Caima pelo fornecimento da matéria-prima utilizada neste trabalho e apoio prestado.**
- **Ao Departamento de Química da Universidade de Aveiro.**