

EXTRACCIÓN, ADICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE HEMICELULOSAS DE MAZORCAS DE MAÍZ PARA DESARROLLO DE LAS PROPIEDADES DE LOS PAPELES

Juliana Cristina da Silva¹, Rubens Chaves de Oliveira¹, Armando da Silva Neto¹, Vanessa Cunha Pimentel¹, Allan de Amorim dos Santos¹

⁽¹⁾ Universidade Federal de Viçosa – Viçosa, Minas Gerais, Brazil.
Correo Electrónico (autor de contacto): juliana.cristina@ufv.br

Palabras claves: Hemicelulosas, mazorca de maíz, propiedades de papeles.

RESUMEN

La mazorca de maíz desgranada es un producto encontrado en cantidades significativas en los residuos de la agricultura, que tiene su potencial de uso poco explorado. En este trabajo se presenta un estudio de la caracterización química, de extracción y aplicación de las hemicelulosas presentes en estos residuos. Dos fracciones de hemicelulosas fueron obtenidas, la primera siendo obtenida después de la neutralización y precipitación de la solución alcalina y la segunda después de la adición de etanol al sobrenadante de la misma solución. Fueron confeccionadas hojas manuales, utilizando pulpa Kraft blanqueada de eucalipto, añadidas de hemicelulosas y se evaluaron sus propiedades físicas y mecánicas, de acuerdo con la norma TAPPI. Fue observado un aumento en la resistencia al drenaje y las propiedades directamente afectada por los enlaces entre fibras con el aumento del contenido de hemicelulosas y también menor volumen específico aparente, con el aumento del contenido de estos carbohidratos.

Keywords: Hemicelluloses, corn cob, properties of papers.

ABSTRACT

The corn cob is a product found in significant amounts in the tailings of agriculture, which has potential for use underexplored. This paper presents a study of the chemical characterization of corn cobs, extraction and application of hemicelluloses present in these wastes. Two fractions of hemicelluloses were obtained, the first being obtained after neutralization and precipitation of the alkaline solution and the second after addition of ethanol in supernatant the same solution. Handsheets were made using bleached kraft eucalyptus pulp, and added hemicelluloses and after were evaluated their physical and mechanical properties, according to Standard TAPPI. It is expected an increase in the resistance to drainage and in the properties directly affected by the inter-fiber bonds with increasing the hemicelluloses content and also obtaining handsheets with lower bulk with increasing content carbohydrates in these.

1. INTRODUCCIÓN

Las hemicelulosas son polisacáridos que difieren de la celulosa por contener diversos tipos de unidades de azúcar en su composición (D-xilosa, D-manosa, D-glucosa, L-arabinosa, etc). Son polímeros ramificados (amorfo) y cadenas más cortas (grado de polimerización de hasta 200 unidades de azúcar) en comparación con la celulosa [1,2]. La estructura de monosacáridos que forman las hemicelulosas se componen de azúcares de hexosa, que comprenden glucosa, manosa y galactosa; y pentosa que comprende arabinosa y xilosa, y también pueden proporcionar cantidades variables de ácidos urónicos y desoxi-hexosa en algunos tipos de vegetales.

En el caso específico de las mazorcas de maíz, se ha considerado que los xilanos presentes, en general, presentan una estructura química formada por 4-O-metil-D-glucurónico, L-arabinose y D-xilosa en la proporción 2:07:19 [3]. En los últimos años ha surgido evidencia de que la arabinoxilanos (xilano que tiene un gran número de residuos en las cadenas laterales de arabinosa) contenida en los granos de cereales están interconectadas en la pared celular através de enlaces cruzados, ocurridas por esterificación con el ácido diferrúlico, y / o la formación de complejos con proteínas. Estas estructuras serían responsables por la dificultad de extracción y purificación de xilano, así como por el tiempo de digestión de los granos de cereales [3].

Varios estudios se han llevado a cabo que muestran los procesos de aislamiento de las hemicelulosas [4-16] y la relación entre los niveles de celulosa y hemicelulosa en las propiedades del papel [9,11,13-15,17-21].

La investigación para evaluar los efectos de diferentes niveles de hemicelulosa en la pulpa se lleva a cabo mediante la variación de la drasticidad de procesos de pulpaje y blanqueo. Más recientemente, la investigación se lleva a cabo utilizando la adición de estos hidratos de carbono en la pulpa, lo que exige la retirada de la hemicelulosa en una cierta fuente y la introducción de la misma en la pulpa. El principal inconveniente de esta estrategia es la dificultad de obtener hemicelulosas de forma económicamente viable [21]. La cantidad añadida de hemicelulosa y la consistencia de la suspensión fibrosa afecta el resultado del tratamiento. Cuanto menor sea la dosis de hemicelulosas, más rápido se produce la adsorción máxima [13]. Sin embargo, en las dosis más altas, la mayoría de las hemicelulosas tienden a ser mantenidos en la pulpa [16,21].

El contenido de hemicelulosa es de suma importancia en los procesos de fabricación de papel, ya que ningún otro componente químico de las pulpas influyen más sobre las propiedades del papel, desde que las cadenas de celulosa no se encuentren muy dañadas o degradadas [22].

Las pastas con niveles reducidos de hemicelulosa, tales como pulpas recicladas, son más difíciles de ser refinadas y presentan menores y más débiles los enlaces entre las fibras cuando se comparan con las pulpas con niveles más altos de hemicelulosas [16].

Las hemicelulosas son responsables por gran parte de los enlaces entre fibras y afectan directamente a las propiedades de la influencia de estas enlaces [9,14,23-27]. Un estudio encontró que la adsorción de xilano conduce a un aumento de cargas iónicas negativas de la pulpa, que está directamente relacionada con la resistencia a la tracción del papel que se produce, debido a que las cargas negativas promueven el aumento de la hinchazón y por lo tanto aumentan la flexibilidad de la fibra. Las fibras que contienen niveles más altos de hemicelulosa son capaces de producir papeles con resistencias más altos, mejores enlaces entre las fibras, una mejor suavidad de la superficie, pero menor volumen específico y porosidad [28].

El uso de mazorcas de maíz como fuente de hemicelulosas se justifica mediante la obtención de un mayor valor añadido para este producto que se encuentra en cantidades significativas en los desechos de la agricultura, que tiene su uso potencial inexplorado.

Por cada 100 kilogramos de mazorcas de maíz, aproximadamente 18 kg se forman por mazorca desgranada (o coronta). La producción mundial de la mazorca de maíz era de unos 144 millones de toneladas en 2008. A pesar de la gran cantidad de este subproducto generado, la variedad de uso no se ha mostrado de acuerdo con su potencial de uso [29].

Así, este trabajo tuvo como objetivo la caracterización química de la mazorca de maíz desgranada (o coronta), aislamiento de hemicelulosas presentes en este material y la aplicación en pulpa kraft blanqueada de eucalipto para el desarrollo de las propiedades de los papeles.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL / METODOLOGÍA

Las hemicelulosas fueron obtenidas siguiendo metodología descrita en literatura [3], con adaptaciones. El procedimiento se repitió varias veces hasta alcanzar las cantidades deseadas de hemicelulosas.

2.1. Aislamiento de hemicelulosas

Inicialmente, mazorcas de maíz desgranadas (o corontas) fueron expuestas a la luz solar durante 48 horas para secar. Luego fueron trituradas en un molino y se clasificaron a través de una serie de tamices. La fracción retenida entre tamices de malla de 40 y 60 mesh fueron sometidas a diversos tratamientos como se describe más adelante.

2.1.1. Caracterización química cuantitativa

La composición de carbohidratos del polvo de mazorca de maíz desgranada (o coronta) obtenidas como descrito anteriormente se estableció mediante cromatografía de intercambio aniónico de alta resolución con detección amperométrica pulsada (HPAEC-PAD) después del pre-tratamiento (30 ° C, 1 h) con una solución acuosa al 72% de H₂SO₄, seguido por hidrólisis con 3% de H₂SO₄ en un autoclave (100 ° C, 3 h). HPAEC-PAD se realizó en un sistema Dionex ICS-3000 equipado con un CarboPac PA1 (250 x 4 mm) columna analítica. Los monosacáridos se separaron isocráticamente con 0,001 M de NaOH (45 minutos, velocidad de flujo de 1 ml / min) [30]. El residuo sólido después de la hidrólisis se consideró como lignina Klason de acuerdo con el procedimiento TAPPI 222 cm-11 [31]. Las cenizas se determinaron mediante la calcinación de acuerdo con la norma TAPPI T211 om-12 [31]. Lignina soluble en ácido se determinó midiendo la absorbancia UV del filtrado a 205 nm [32]. Ácidos urónicos totales en hidrolizados de la materia prima se midió mediante un método colorimétrico que implica la adición de 3,5-dimetilfenol [33]. También fue determinado el contenido de grupos acetilo [34]. Todos los resultados se calcularon a partir de dos determinaciones replicadas.

2.1.2. La extracción acuosa

El material triturado fue sometido a la extracción acuosa en una proporción de 30 g de mazorcas de maíz en polvo para 1.000 ml de agua destilada con agitación constante durante 12 horas. Después, la mezcla fue centrifugada y la fase sólida fue seca en sala climatizada, a 23 °C y 50 % de humedad, durante 24 horas.

2.1.3. La eliminación de los lípidos

El material resultante de la eliminación acuosa sufrió extracción de lípidos con acetona en un aparato tipo Soxhlet con 6 ciclos por hora, durante 3 h. Después de haber sido secado bajo una campana durante 3 h para evaporar la acetona, permaneciendo en un desecador durante 24 horas.

2.1.4. Deslignificación

Después de secar el material obtenido anteriormente, el mismo fue sometido al proceso de pulpaje organosolv teniendo en cuenta la eficacia de la eliminación de la lignina como se describe en la literatura [3]. Alrededor de 10 gramos de muestra se dispersó en 1.000 ml de mezcla de 97% de 1,4-dioxano y ácido clorhídrico 3%. El sistema se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante 3 horas. Al final de la deslignificación, la solución se filtró, y el residuo que contenía hemicelulosas se lavó varias veces con 1,4-dioxano y luego con agua destilada, con un pH alrededor de 1. El residuo se dispersó en agua destilada, y después se neutralizó con hidróxido de sodio acuoso al 4% hasta alcanzar un valor de pH = 7,0. La solución se centrifugó y el residuo se secó a vacío.

2.1.5. Extracción alcalina

La solubilización de las hemicelulosas se realizó por tratamiento alcalino del polvo de mazorca con NaOH 4% a temperatura ambiente. Se utilizó una proporción de 10 gramos de polvo por cada 200 ml de solución. El sistema se mantuvo en baja agitación durante 5 horas. Después de filtración a vacío, la disolución se neutralizó mediante la adición de ácido acético glacial para alcanzar un pH = 7,0. En esta etapa, se observó la aparición de precipitado en el medio, que se atribuyó a Hemicelulosas A. Después de la centrifugación, la fracción de hemicelulosas sufrió varios lavados con etanol y después se secó a vacío. El filtrado que contenía Hemicelulosas B se precipitó mediante la adición de alcohol etílico en la proporción de tres volúmenes de etanol a 1 volumen de la solución. El producto obtenido se centrifugó y se lavó varias veces con etanol.

2.2. Dosis de las hemicelulosas

Las hemicelulosas se han añadido a la suspensión fibrosa, en el 0,2% de consistencia (16 g de pulpa kraft blanqueada de eucalipto absolutamente seca) y mantenido bajo agitación constante. Todo el contenido fue agitado durante 10 min para que ocurriera la adsorción sobre las superficies de las fibras. A continuación, se formaron hojas de prueba según la norma TAPPI T205 [31]. Las dosis de hemicelulosas ensayadas fueron 0%, 1%, 2,5% y 5% basada en el peso seco de la pulpa, sendo diferenciadas em Hemicelulosas A (formada por la fraccion de hemicelulosas obtenida después de la neutralización del pH de la solución alcalina y en Hemicelulosas B (obtenidas después de la adición de etanol al sobrenadante resultante da extracion de las Hemicelulosas A). Para verificar el efecto de las hemicelulosas, el mismo procedimiento se realizó sin la adición de estos carbohidratos.

2.3. Ensayos físicos y mecánicas

Las hojas formadas fueron colocadas en un ambiente con una humedad relativa de $50 \pm 2\%$ y una temperatura de $23 \pm 1^\circ \text{C}$ (TAPPI 402 SP-98) [31].

Los análisis experimentales se realizaron de acuerdo con los procedimientos normalizados y metodologías de acuerdo la TAPPI [31], como se muestra en la siguiente tabla.

Tabela 1. Los procedimientos analíticos para el análisis de las pulpas

Table 1. Analytical Procedures for analysis of pulps

Test	Norma
Resistencia al drenaje	TAPPI 200 sp-01
Resistencia a la tracción	TAPPI 494 om-96
Resistencia al rasgado	TAPPI T 414 om-98
Volumen específico aparente	TAPPI 220 sp-01

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización química cuantitativa

La composición química de la mazorca de maíz desgranada (porcentaje en relación al peso seco) se muestra en la Tabla 2. Esta materia prima se define por su contenido de glucosa, xilosa, arabinosa, galactosa, manosa, grupos acetilo, lignina, cenizas, ácido urónico. Debido a la presencia de carbonato de sodio, el análisis de la lignina insoluble en ácido presentó una sobreestimación, sin embargo, los valores obtenidos fueron corregidos para el contenido de cenizas [35].

Tabla 2. Composición química de mazorca de maíz desgranada y resultados de otros autores

Table 2. Chemical composition of corn cob and reported by other authors

Componente, %	Mazorca de maíz desgranada (o coronta)			
	Resultados	Van Dongen et al., 2011 [36]	Lili et al., 2011 [37]	Garrote et al., 2007 [38]
Glucosa	47.1	34	34.6	34.3 ^a
Xilosa	28.0	28	27.0	31.1 ^a
Arabinosa	5.4	2.4	3.6	3.01 ^a
Galactosa	2.2	0.8	-	-
Manosa	0.2	0.1	-	-
Grupos acetilo	2.9	-	0.3	3.07
Ácido urónico	2.2	1.8	-	3.45
Lignina ^c	17.8	18.3	9.4 ^b	18.8
Ceniza	1.2	-	2.5	1.3

^a Todos los azúcares convertidos en anhidro- unidades de polímeros;

^b Los valores de lignina se midieron como lignina insolubles en ácido;

^c Los valores de lignina se midieron como lignina insoluble y soluble en ácido.

La composición química de la mazorca de maíz desgranada mostró que su constitución en azúcares totales es bien diferente del que se encuentra en Eucalyptus, presentando un total de 82,9 % mientras en

Eucalyptus se encontró 61% [39], siendo que las diferencias son más significativas en las cantidades de xilosa y arabinosa. La lignina total fue de 17,8%, mientras que ácido urónico y contenidos de ceniza fueron 2,2% y 1,2%, respectivamente. En relación con el contenido de glucosa (47,1%), el resultado experimental fue mayor a la reportada por otros autores [36-38], hecho que puede ser explicado por el método utilizado por cada autor para la cuantificación de los carbohidratos. Valores de xilosa de 28,0%; arabinosa, 5,4%; manosa, 0,2%; y los grupos acetilo, 2,9%; para muestras determinadas en este estudio son estrechamente comparables a los reportados por ellos [36-38] para muestras similares.

3.2. Propiedades físicas y mecánicas de las pulpas y de los papeles

Dos fracciones de hemicelulosas, denominadas hemiceluloas A y hemicelulosas B, fueron aisladas a partir de mazorcas de maíz desgranadas, la primera siendo obtenido después de la neutralización del pH de la solución alcalina y la segunda después de la adición de etanol al sobrenadante de la misma solución.

Autores [3] obtuvieron diferencias en los valores de la viscosidad intrínseca de las fracciones, siendo 56 ml / g de para Hemicelulosas A y 75 ml / g de Hemicelulosas B. Estes autores indican que diferencia principal entre estas dos fracciones son el mayor volumen hidrodinámico de Hemicelulosas B, impulsado por el mayor número de sustituyentes (L-arabinosa). La presencia de sustituyentes que tienden a aumentar la rigidez de la cadena del polímero, así como causar repulsiones estéricas, que sería entonces responsable de un mayor volumen hidrodinámico y la viscosidad intrínseca de las Hemicelulosas B.

3.2.1. Resistencia al drenaje

Se observa que las pulpas con niveles más bajos de hemicelulosas presentaron menores resistencia al drenaje que aquellas que contienen un mayor contenido de estos carbohidratos.

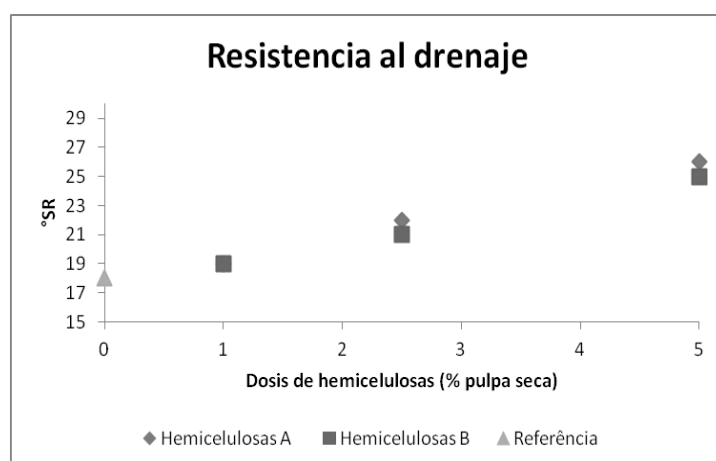


Figura 1. Resistencia al drenaje en función de la dosis de la hemicelulosas.

Figure 1. Drainage resistance as a function of dosage of hemicellulose.

La pulpa de referencia, sin la adición de hemicelulosas, presentó un °SR de 18, mientras las que fueron añadidas de Hemicelulosas A y B mostraron un valor máximo de °SR de 26 y 25, respectivamente, a una dosis de 5%.

El alto contenido de hemicelulosa, asociado con una gran población de fibras fibrosa y baja viscosidad conduce a la pulpa con alta retención de agua y muy difícil de drenar y deshidratar en la máquina de papel [22].

3.2.2. Resistencia a la tracción

La Figura 2 muestra el efecto de la adición de las hemicelulosas en la resistencia a la tracción del papel. Como se puede ver, a medida que aumenta la dosis de estos carbohidratos aumenta la resistencia a la tracción. Las hemicelulosas contribuyen en gran medida a enlaces intra e inter-fibra, lo que resulta en un papel más resistente a la tracción [17], que también puede ser claramente observado en este estudio.

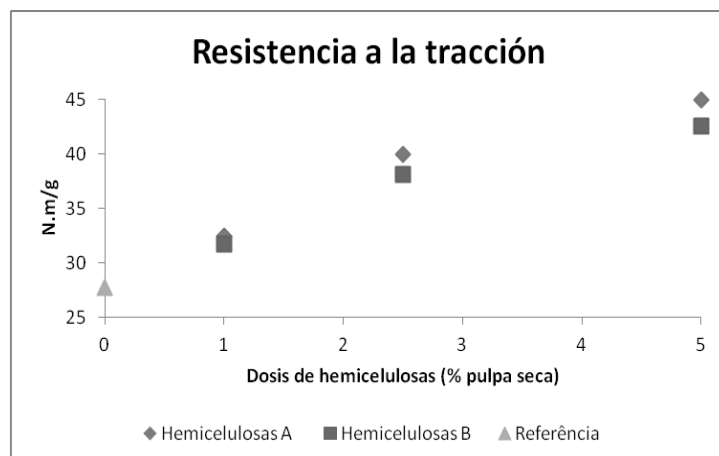


Figura 2. Resistencia a la tracción en función de la dosis de la hemicelulosas.
Figure 2. Tensile resistance as a function of dosage of hemicelluloses.

Recientemente, se ha demostrado que el aumento de la resistencia a la tracción de la hoja debido a la adición de xilano puede ser completamente explicado por el mayor contenido de xilano en la superficie de la fibra, ya que el xilano localizado en la parte interior de la fibra no presenta ninguna influencia en la resistencia a la tracción y resistencia al rasgado [9].

En este estudio, el desarrollo del índice de tracción máxima se logró con la dosis de 5% en base a la pulpa seca en todas las situaciones. Fue observado un aumento de 62,3% en esta propiedad en los papeles en que fueron añadidos de 5% de Hemicelulosas A, también con esta misma dosis, para la pulpa añadida de Hemicelulosas B presentará un aumento de 53,4%.

3.2.3. Resistencia al rasgado

La Figura 3 muestra los valores para el índice de rasgado para los papeles producidos en función de las variaciones en las dosis de hemicelulosas. Se observa que se encontraron los valores de resistencia al rasgado más altos para los papeles que recibieron dosis más altas de las hemicelulosas.

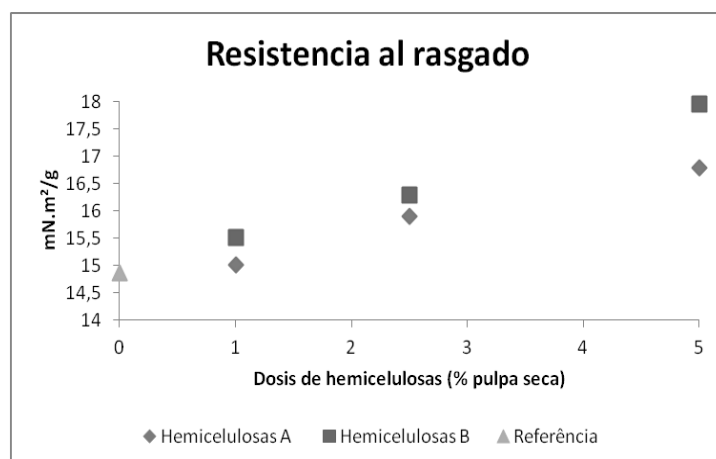


Figura 3. Resistencia rasgado en función de la dosis de la hemicelulosas.
Figure 3. Tear resistance as a function of dosage of hemicellulose.

Se observó que en las mismas dosificaciones, las pulpas que han recibido las Hemicelulosas B o resustados mostraron una mayor resistencia al rasgado del que las que han recibido las Hemicelulosas A. Fue observado que el desarrollo se logró máximo en una dosis de 5%, presentando un aumento de 12,8% para pulpas añadidas de Hemicelulosas A y 20,7% para la pulpa añadida de Hemicelulosas B.

Investigadores observaron la misma tendencia en la pulpa refinada de Eucalyptus y Pinus y dijeron que las hemicelulosas mejoran la acción de refinado, pero al mismo tiempo, se redujo el índice de tracción respecto del índice de rasgado, debido a la disminución en la proporción de contenido de celulosa [40]. Ya otros investigadores no encontraron cambios en la resistencia de la fibra con diferentes porcentajes de

hemicelulosas. Ellos no encontraron ningún aumento en el índice de rasgado, aunque el índice de tracción de la pulpa se ha incrementado [18].

3.2.4. Volumen específico aparente

La Figura 4 muestra los resultados de volumen específico aparente (VEA) para los papeles producidos variando las dosis de hemicelulosas añadidas. Se obtuvieron los valores más altos de volumen específico aparente (VEA) en papeles con menor contenido de hemicelulosas, consecuentemente generando papeles menos densos en la medida en que se incrementa su dosis.

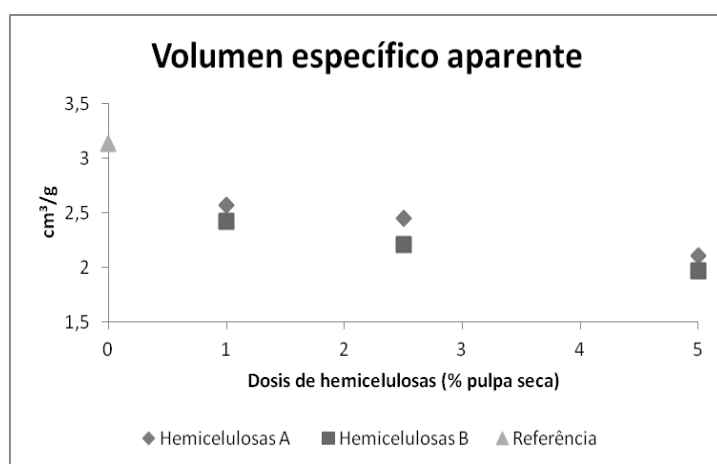


Figura 4. Volumen específico aparente en función de la dosis de la hemicelulosas.

Figure 4. Bulk as a function of dosage of hemicelluloses.

En este estudio, el volumen específico aparente más alto se logró en los papeles que no fueron añadidos de hemicelulosas (3,14 cm³/g). Se observó que a medida que se aumenta el contenido de hemicelulosas resultados en más bajos son encontrados para el volumen específico aparente. En la dosis de 5%, fue observado una reducción de 48,8% para los papeles añadidos de Hemicelulosas A y de 59,9% para los papeles añadidos de Hemicelulosas B.

Pulpas ricas en hemicelulosas tienden a producir papel de alta densidad y volumen reducido, que no es interesante para los productos de papel tissue. Por otra parte, papeles para impresión y escritura necesitan de fuerza de tracción y pueden ser beneficiadas por pulpas con alto contenido de hemicelulosas [9, 19, 20].

4. CONCLUSIONES

Basándose en los resultados, se puede concluir que las mazorcas (o coronta) son buenas fuentes de hemicelulosa, que se presenta como una alternativa la utilización de estos residuos utilizando estos hidratos de carbohidratos en la fabricación de papeles. También se concluye que las pulpas con mayores concentraciones de hemicelulosas forman papel con menor volumen específico aparente, mayor resistencia al drenaje y mayor resistencia a la tracción. Las dos fracciones de hemicelulosas encontradas, cuando son aplicadas separadamente, resultado en papel y pulpa con diferentes propiedades físicas y mecánicas.

REFERENCIAS

1. Fengel, D.; Weniger, G. "Wood chemistry, ultrastructure, reactions". Berlin: Walter de Gruyter, (1989).
2. Salmén, L.; Olsson, A-M. "Interaction between hemicelluloses, lignin and cellulose: structure – property relations". In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY. Proceedings... Montreal: CPPA, (1998).
3. Silva, S. S.; Carvalho, R. R.; Fonseca J. L.; Garcia, R. B. "Extração e Caracterização de Xilanas de Sabugos de Milho". Polímeros: Ciência e Tecnologia. Abril/Junho, (1998).

4. Yllner, S.; Enström, B. "Studies on the adsorption of xylan on cellulose fibres during the sulphate cook". Part 1, *Svensk Papperstidn*, v. 5, p. 229-232, (1956).
5. Yllner, S.; Enström, B. "Studies of the adsorption of xylan on cellulose fibres during the sulphate cook". Part. 2, *Svensk Papperstidning*, v. 60, n. 6, p. 449, (1957).
6. Aurell, R. "Increasing kraft pulp yield by redeposition of hemicelluloses". *Tappi* 48 (2), 80-84. (1965).
7. Hansson, J.-Å.; Hartler, N.. "Sorption of hemicelluloses on Cellulose Fibres Part 1. Sorption of Xylans". *Svensk Papperstidn*, v. 72, p. 521-530, (1969).
8. Henriksson, Å.; Gatenholm, P. "Controlled assembly of glucuronoxylans onto cellulose fibres". *Holzforschung*, Berlin, v. 55, n. 5, p. 494-502, (2001).
9. Schönberg, C.; Oksanen, T.; Suurnäkki, A.; Kettunem, H.; Buchert, J. "The importance of xylan for the strength properties of spruce kraft fibres". *Holzforschung*, Berlin, v. 55, n. 6, p. 639-644, (2001).
10. Linder, A.; Bergman, R.; Bodin, A.; Gatenholm, P. "Mechanism of assembly of xylan onto cellulose surfaces". *Langmuir*, v. 19, n. 12, p. 5072-5077, (2003).
11. Danielsson, S.; Lindström, M. E. "Influence of birch xylan adsorption during kraft cooking on softwood pulp strength". *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, Stockholm, v. 20, n. 4, p. 436-441, (2005).
12. Danielsson, S. "Xylan reactions in kraft cooking". Ph.D thesis, Department of Fibre and Polymer Technology, KTH, Stockholm, (2007).
13. Köhnke, T.; gatenholm, P. "The effect of controlled glucouronoxylan adsorption on drying-induced strength loss of bleached softwood pulp". *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, Stockholm, v. 22, n. 4, p. 508-515, (2007).
14. Köhnke, T.; Pujolras, C.; Roubroeks, J. P.; Gatenholm. "The effect of barley husk arabinoxylan adsorption on the properties of cellulose fibres". *Cellulose*, v. 15, n. 4, p. 537-546, ago. (2008).
15. Muguet, M. C. S., Colodette, J. L., and Pedrazzi, C. "Xylans deposition onto eucalyptus pulp fibers during oxygen delignification. Part 1: The influence of NaOH charge, reaction time and temperature," In: *XXI Encontro Nacional da TECNCELPA / VI CIADICYP*. Lisboa, Portugal. (2010).
16. Silva, J. C. "Aplicação de enzimas, extração e adição de hemiceluloses combinadas com ondas ultrassônicas para desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados". Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, (2011).
17. Milanez, A. F.; Barth, P. P. O.; Pinho, N. C.; Vesz, J. B. V. "Influência das hemiceluloses nas propriedades óticas e físico-mecânicas da polpa". In: *XV CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL ABTCP*, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, p. 155-170. (1982).
18. Molin, U.; Teder, A. "Importance of cellulose/hemicellulose ratio for pulp strength". *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, Stockholm, v. 17, n. 1, p. 14-19, (2002).
19. Anjos, O.; Santos. A.; Simões. R. "Efeito do teor de hemiceluloses na qualidade do papel produzido com fibra de Eucalipto". In: *Congresso Florestal Nacional*, 5, 2005, Portugal. Actas das comunicações. Viseu: SPCF, (2005).
20. Molina, E. M. A.; Mogollón, G.; Colodette, J. L. "Efecto de las xilanas en la refinabilidad y propiedades físico-mecánicas de pulpa kraft de eucalyptus spp.". In: *CONGRESO IBEROAMERICANO de INVESTIGACIÓN en CELULOSA y PAPEL*, 2008, Guadalajara. Anais... CIADICYP, (2008).
21. Manfredi, M., Oliveira, R. C. "Aplicação de tratamento ultrassônico da polpa e adição de xilanas na indústria de fibras secundária," In *XXI Encontro Nacional da TECNCELPA / VI CIADICYP*, Lisboa, Portugal. (2010).
22. Foelkel, C. E. B. "As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose Kraft para a fabricação de papel". *Eucalyptus Online Book & Newsletter* (2007).
23. Leopold, B.; McIntosh, D. C. "Chemical composition and physical properties of wood fibres. III: Tensile strength of individual fibres from alkali extracted loblolly pine holocelulose". *Tappi Journal* v. 44, p. 235-240, (1961).
24. Petterson, S. E.; Rydholm, S. A. "Hemicelluloses and paper properties of birch pulps". *Svensk Papperstidning*, v. 64, p. 4-17, (1961).
25. Spiegelberg, H. L. "The effect of hemicelluloses on the mechanical properties of individual pulp fibres", *Tappi Journal*, v. 49, n.9, p. 388, (1966).
26. Kettunem, J.; Laine, J. E., Yrjälä, I.; Virkola, N.-E. "Aspects of strength development in fibres produced by different pulping methods". *Paperi Ja Puu*, Helsinki, v. 64, n. 4, p. 205-211, (1982).

27. Osterberg, M.; Laine, J.; Stenius, P.; Kumpulainen, A.; Claesson, P. M. "Forces between Xylan-Coated Surfaces: Effect of Polymer Charge Density and Background Electrolyte". *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 242, p. 59–66, (2001).
28. Wang, X. "Improving the papermaking properties of kraft pulp by controlling hornification and internal fibrillation". Doctoral Thesis, Helsinki University of Technology. Helsinki, Finland, (2006).
29. SILVEIRA, R.F.M., "Atividades biológicas de xilana de sabugo de milho". Dissertação (Mestrado em Bioquímica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, (2010).
30. Wallis A., Wearne R., Wright P. "Chemical Analysis of Polysaccharides in Plantation Eucalyptus wood and Pulps". *Appita Journal* 49:258-262. (1996)
31. TAPPI Standard Procedures. TAPPI Press, Atlanta, USA. (2001)
32. Goldschmid, O. "Lignins: occurrence, formation, structure and reactions", Sarkanen; K. V.; Ludwig, C. H., eds.; John Wiley & Sons: New York, (1971).
33. Scott, R. W. "Colometric determination of hexuronic acids in plant materials". *Analytical Chemistry*, n. 7, p. 936-941, (1979).
34. Solár R., Kacik F., Melcer I. "Simple method for determination of O-acetyl groups in wood and related materials". *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 4:139-141. (1987)
35. Anglés, M., Reguant, J., Martínez, J., Farriol, X., Montané, D., & Salvadó, J. "Influence of the ash fraction on the mass balance during the summative analysis of high-ash content lignocellulosics". *Bioresource Technology*, 59, 185–193. (1997).
36. Van Dongen F.E.M., Van Eylen D., Kabel M.A. "Characterization of substituents in xylans from corn cobs and stover". *Carbohydrate Polymers* 86:722-731. (2011).
37. Lili W., Yijun J., Chunhu L., Xiutao L., Lingqian M., Wei W., Xindong M. "Microwave-assisted hydrolysis of corn cob for xylose production in formic acid". *Materials for Renewable Energy & Environment (ICMREE)*, 2011 International Conference on. pp. 332-335. (2011).
38. Garrote, G., Cruz, J.M., Moure, A., Domínguez, H., Parajó, J.C. "Antioxidant activity of byproducts from the hydrolytic processing of selected lignocellulosic materials". *Trends in Food Science & Technology* 15, 191-200. (2004).
39. Batalha, L. A. R.; Colodette, J. L.; Gomide, J. L.; Barbosa, L. C. A.; Maltha, C. R. A.; Gomes, F. J. B. (2012). "Dissolving pulp production from bamboo," *BioResources* 7(1), 640-651.
40. Salomão, K. G. "Características e branqueabilidade de polpas kraft/ polissulfeto de eucalyptus e de pinus". Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, (2001).