4ª Congresso Internacional sobre Materiais Plásticos Compostáveis e de Fonte Renovável 11 e 12 de junho de 2025

XILANAS DE POLPAS DE EUCALIPTO DO PROCESSO KRAFT: PLASTIFICANTES NATURAIS PARA EMBALAGENS SUSTENTÁVEIS

Letícia Said Marangon [1], Gabriela Rosa Bailon [1], Francisca Liliane Rocha da Silva [1], Inês Clarissa Gomes Sousa [1], Taíla Veloso de Oliveira [1], Deusanilde de Jesus Silva [1]

[1] Universidade Federal de Viçosa, Viçosa (MG). Brasil

Resumo

A busca por matérias-primas provenientes de fontes renováveis tem sido fundamental para suprir o crescente interesse por materiais mais sustentáveis e biodegradáveis. Nesse contexto, as hemiceluloses de madeiras folhosas, majoritariamente compostas por xilanas, que são consideradas impurezas dos processos de fabricação de polpa branqueada de celulose de alta pureza, representam um dos componentes promissores para aplicação como aditivos de fonte renovável em materiais poliméricos. Em razão de suas propriedades, as xilanas são facilmente extraídas em condições alcalinas. Assim, este estudo teve como principais objetivos a extração de xilanas a partir de três amostras de polpas de eucalipto, em diferentes etapas do processo kraft (polpação, deslignificação com oxigênio e branqueamento), e a avaliação de seu potencial como aditivo em matriz polimérica de carboximetilcelulose (CMC) e comparação com o filme plastificado com glicerol. Filme de CMC sem a adição de plastificantes foram considerados controle. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e os efeitos médios dos tratamentos foram comparados pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. O rendimento do processo de extração das xilanas proveniente das polpas marrom, pré-deslignificada e branqueadas foram, respectivamente, 2,95%, 3,03% e 1,32%, base polpa seca. Por meio da caracterização dos filmes de CMC, com e sem xilanas, foi observado diferenças significativas nas propriedades físico-mecânicas dos materiais. O valor da espessura variou entre 58-71 µm, enquanto a densidade (1,0-1,32 g/cm³) e a gramatura (76-89 g/m²) foram reduzidas com a adição de xilanas (2%-10%) e glicerol (2%-10%), em comparação com o filme controle de CMC puro (73 µm, 1,39 g/cm³ e 101,14 g/m², respectivamente), refletindo o efeito plastificante e a reorganização estrutural da matriz causada pelos compostos adicionados. A adição de xilanas de polpa pré-deslignificada e branqueada, especialmente na concentração de 10%, proporcionaram força máxima à tração suportada de 46 N, alongamento na ruptura de 3,7%, e energia de deformação de 0,088 J/mm². Em contrapartida, o filme controle de CMC apresentou a força máxima à tração de 56 N, alongamento na ruptura de 2,9% e energia de deformação de 0,094 J/mm², atribuídas à ausência de plastificantes. Portanto, as xilanas demonstrou potencial para a obtenção de filmes poliméricos mais flexíveis.

Palavras-chave: Polímeros; Economia circular; Biorrefinaria

1. **INTRODUÇÃO**

A crescente demanda por materiais sustentáveis tem impulsionado a pesquisa por alternativas biodegradáveis e renováveis aos polímeros sintéticos. Nesse contexto, os polímeros obtidos a partir de polissacarídeos naturais, como a carboximetilcelulose, vem ganhando destaque devido às suas propriedades biodegradáveis, biocompatíveis e à abundância de suas matérias-primas, provenientes de fontes renováveis (Costa, 2023; Sousa et al., 2023). No entanto, para melhorar suas propriedades mecânicas e processabilidade, há necessidade do uso de aditivos, como plastificantes (Vasconcelos, 2022; Mitantsoa et al., 2023).

As xilanas, um tipo de hemicelulose extraída das madeiras folhosas, representam um potencial aditivo plastificante para a área de filmes plásticos. Em processos de fabricação de polpa branqueada de alta pureza de celulose, as hemiceluloses são consideradas impurezas a serem removidas. Em razão de suas características, esses compostos químicos são facilmente extraídos em condições alcalinas e destinados à geração de energia na própria unidade fabril (Evtuguin et al., 2019). No entanto, o aproveitamento destes compostos na forma de coproduto pode ser explorado para a produção de materiais funcionais e sustentáveis, evidenciando seu potencial como insumo renovável na substituição de aditivos sintéticos (Pascu et al., 2022). O reaproveitamento desses compostos reduzem o impacto ambiental, alinhando-se aos princípios da economia circular e da sustentabilidade industrial.

Diante do exposto, ressalta-se que a valorização das hemiceluloses representa uma oportunidade promissora dentro do conceito de embalagens (Liu; Shi; Sun, 2023). Dessa forma, este trabalho teve como objetivo explorar o uso das xilanas extraídas de polpas de eucalipto em diferentes estágios do processo kraft (polpa marrom, pré-deslignificada e branqueada) como plastificantes em filmes de carboximetilcelulose (CMC), avaliando seus efeitos nas propriedades físico-mecânicas dos materiais obtidos.

2. METODOLOGIA

2.1. Extração alcalina das xilanas

As xilanas foram extraídas de três tipos de polpa de eucalipto obtidas nas etapas de polpação (polpa marrom), pré-deslignificação com oxigênio e branqueamento do processo kraft. A extração foi realizada em meio alcalino, utilizando soluções de hidróxido de sódio sob condições controladas, conforme método adaptado da norma TAPPI T 223 cm^{-10} para determinação de extrativos alcalinos em polpas. Após a extração, as xilanas foram precipitadas com etanol, seguidas de centrifugação e secagem. Os rendimentos foram calculados com base na massa seca da polpa utilizada na extração.

2.2. Planejamento Experimental

Foi realizado um experimento factorial (4 x 3) +1, em um delineamento inteiramente casualizado, no qual, foram produzidas 39 unidades experimentais. Foram produzidos filmes à base de carboximetilcelulose (CMC) com três tipos de xilanas (marrom, pré-deslignificada e branqueada), ou glicerol, nas concentrações de 2%, 6% e 10%, ou na forma pura (controle).

2.3. Confecção dos filmes

Os filmes foram produzidos a partir de suspensões de CMC, 4 g, com adição de xilanas nas concentrações de 2%, 6% e 10% (m/m), ou com glicerol nas mesmas concentrações (2%, 6% e 10% m/m). Como controle, foram preparados três filmes contendo apenas CMC, sem adição de plastificantes. As suspensões foram homogeneizadas em ultraturrax, vertidas em placas e secas em temperatura ambiente (25 $\pm$ 2 ºC).

2.4. Caracterização físico – mecânica dos Filmes

Os filmes obtidos foram caracterizados quanto à espessura, densidade, gramatura, resistência à tração (força na carga máxima), alongamento na ruptura, energia de deformação e módulo de elasticidade de acordo com as normas ASTM D882 e ASTM D638, adaptadas. Os dados foram analisados por análise de variância (ANOVA), e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de significância. Os dados foram analisados

por ANOVA e as médias comparadas pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Rendimento

Os rendimentos de extração das xilanas variaram em função da etapa do processo kraft, com valores de 2,95% para a polpa marrom, 3,03% para a polpa pré-deslignificada e 1,32% para a polpa branqueada, base massa seca de polpa. Esses dados evidenciam a remoção gradual de compostos, como lignina residual, ao longo do processamento, em decorrência do tratamento químico aplicado. Na Figura 1, está ilustrado as fotografias dos três tipos de polpas de celulose de eucalipto, dos três tipos de xilanas e do filme de CMC contendo 6% de xilana marrom.

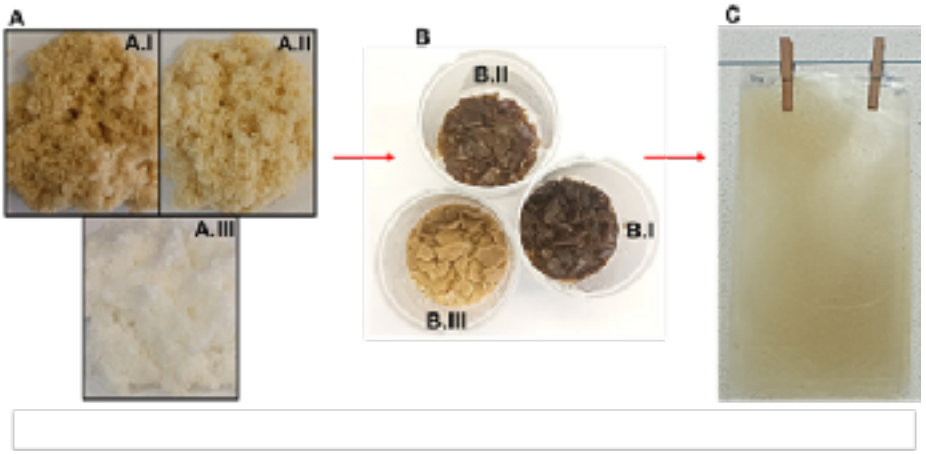

Figura.1 Representação das polpas de celulose, das xilanas, e do filmes de carboximetilcelulose com xilana marrom.

Legenda: Polpas de celulose de eucalipto: marrom (A. I), pré deslignificada (A.II) e branqueada (A.III); Hemiceluloses: marrom (B.I), pré deslignificada (B.II) e branqueada (.III); Filmes de carboximetilcelulose incorporados com hemiceluloses.

3.2. Propriedades físicas

O efeito da concentração e do tipo de plastificante nas propriedades físicas dos filmes poliméricos de CMC, como espessura, densidade e gramatura, podem ser observados por meio das Figuras 2 e 3.

A espessura dos filmes foram estatisticamente iguais ($p \leq 0.05$) (Figura2). Por outro lado, a densidade e a gramatura dos filmes plastificados foram menores do que o filme controle, independente do tipo e da concentração do plastificante. Embora a espessura não tenha tido variação significativa em função do tratamento, a redução da densidade e da gramatura indica uma alteração estrutural dos filmes, provocando aumento da área e do volume do material, considerando que o incremento da massa é bem pequeno na matriz polimérica em função da baixa concentração.

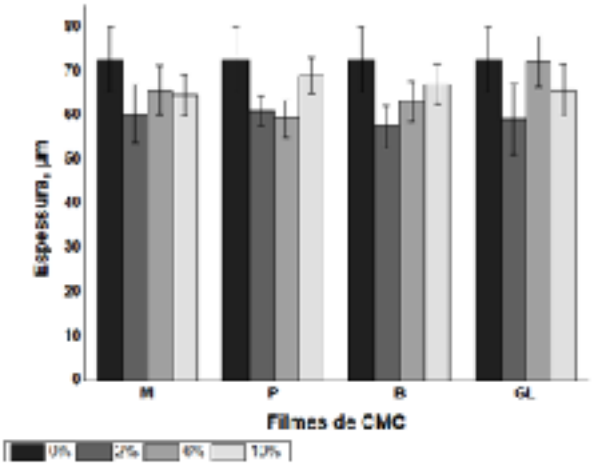

Figura.2 Resultados de espessura de filmes de carboximetilcelulose incorporados com xilanas marrom (M), pré deslignificada (P), branqueada (B) e glicerol (GL)

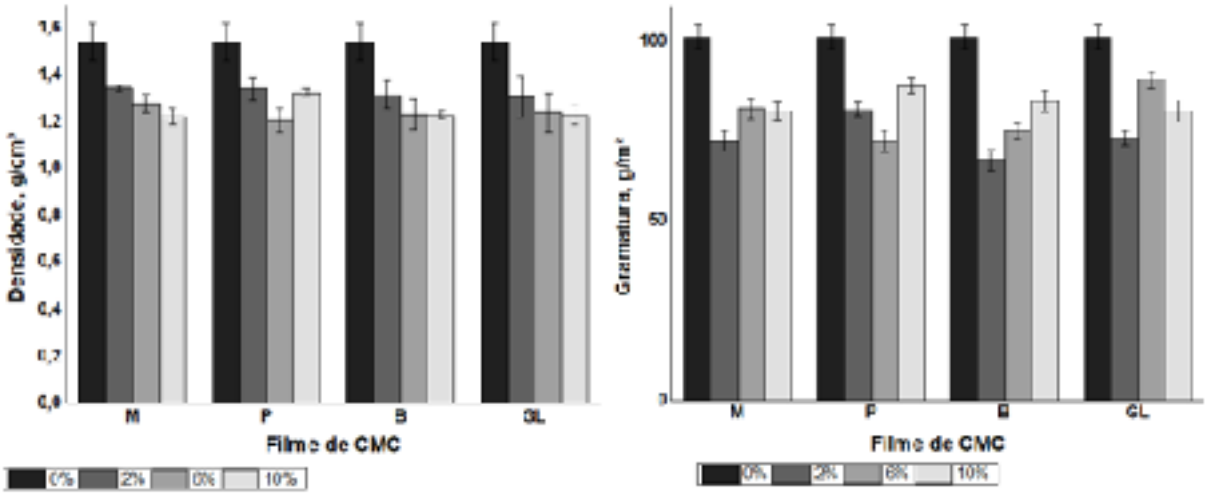

Figura.3 Resultados de densidade e da gramatura dos filmes de carboximetilcelulose puros ou incorporados com xilanas marrom (M), pré deslignificada (P), branqueada (B) e glycerol (GL)

Similarmente, a adição de xilanas e de glicerol na matriz de CMC influenciou nas propriedades mecânicas dos filmes formados, como a tensão máxima à tração, a força máxima à tração, o módulo de Young, o alongamento na ruptura e a energia de deformação, conforme ilustrado na Figura 4, 5 e 6.

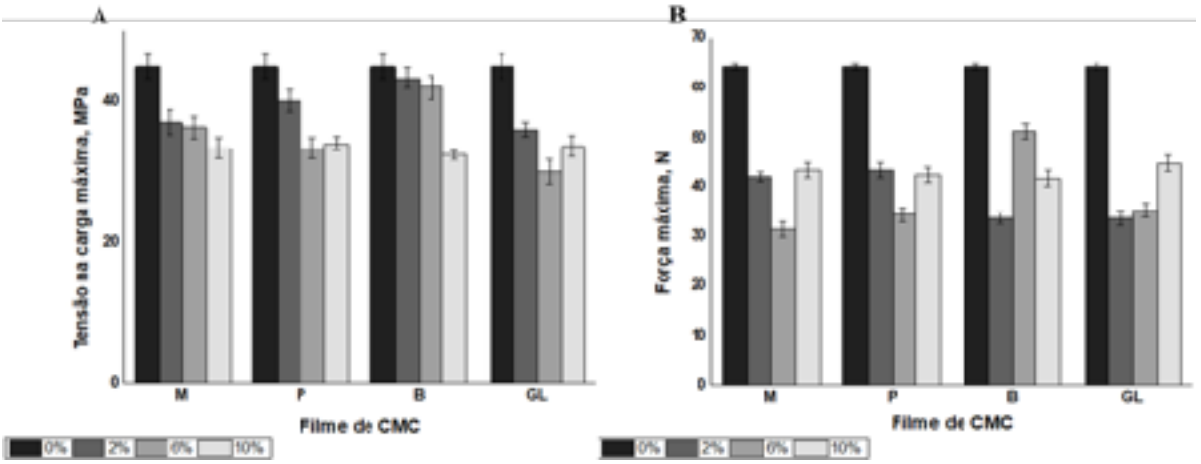

Figura 4. Resultados de tensão máxima à tração e da força máxima à tração de filmes de carboximetilcelulose puros ou incorporados com xilanas marrom (M), pré deslignificada (P), branqueada (B) e glycerol (GL)

A tensão máxima à tração (Figura 4A) e a força máxima à tração (Figura 4B) são propriedades que refletem a resistência mecânica dos filmes e sua capacidade máxima de suportar esforços, sendo fortemente influenciados pela estrutura interna e pelas interações entre os componentes da matriz polimérica. A tensão máxima à tração foi influenciada pelo tipo de plastificante, sendo que os valores dos filmes contendo xilanas branqueadas, tanto na concentração de 2% quanto em 4% foram estatisticamente equivalente ao tratamento controle (CMC puro), enquanto os demais tratamentos foram estatisticamente menores. O mesmo não pode ser observado para o fator força máxima à tração, sendo que todos os filmes plastificados foram menores que o controle (CMC puro). O resultado observado deve-se ao fato de que, conforme evidenciado pelos dados de densidade e de gramatura, a relação força por área de teste manteve-se constante para os filmes adicionados com xilanas branqueadas (2% e 4%). Portanto a redução da força máxima à tração suportada foi proporcional à diminuição da área transversal do filme.

A redução da tensão máxima à tração e da força máxima à tração com o aumento da concentração de xilanas, principalmente a xilana marrom e a pré-deslignificada, sugere que a presença de lignina residual pode interferir na homogeneidade do sistema polimérico (Bueno e Brienzo, 2025). Similarmente, a adição da concentração de 10% das xilanas, independente do tipo, sugere agregação de partículas de xilana entre as cadeias de CMC. Da mesma forma, o glicerol promoveu redução da tensão máxima à tração e da força máxima à tração em função do comportamento característico de plastificantes, de quebrar ligações intermoleculares e proporcionar o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas(Sirbu et al., 2024).

O efeito da concentração e do tipo de plastificante no Módulo de Yong podem ser observados na Figura 5.

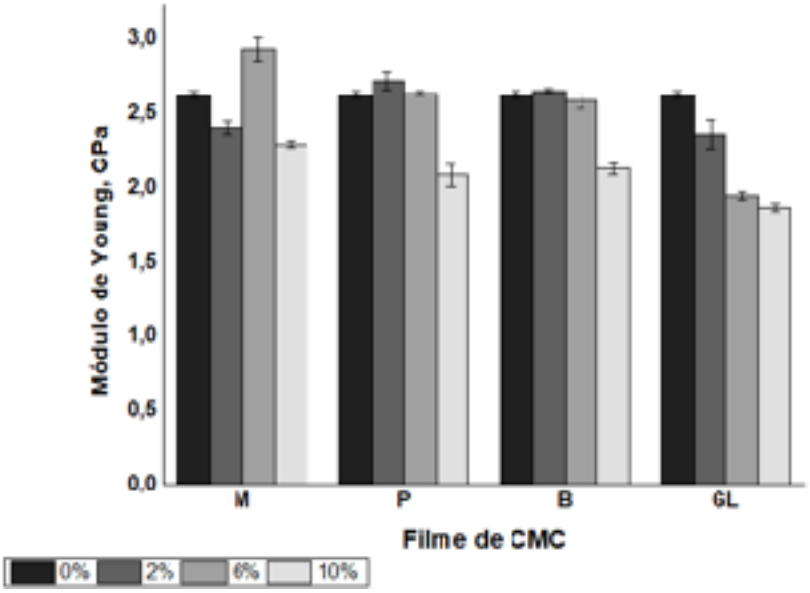

Figura.5 Resultados do Módulo de Young dos filmes de carboximetilcelulose puros e incorporados com xilanas marrom (M), pré deslignificada (P), branqueada (B) e glycerol (GL)

Por meio da Figura 5, é possível observar que não houve relação entre o Módulo de Young e as outras propriedades do filme supracitadas (espessura, densidade, gramatura, tensão máxima à tração, força máxima à tração). Uma vez que o Módulo de Yong

corresponde a relação da variação da tensão de tração com a variação do alongamento na zona elástica do material, considera-se que quanto maior o seu valor, mais rígido é o material. Portanto, a falta de relação entre as propriedades dos filmes é um indicativo de que nem sempre um material mais rígido corresponde a um material mais resistente é mais espesso e denso, e nem sempre resistirá mais à força e à tensão de tração, estando também dependente da força de ligação intermolecular e da existência de falhas no material. Contudo, ressalta-se que o filme incorporado com 10% de xilana marrom foi o mais rígido, seguido pelo filme controle e o filme contendo 2% e 4% de xilana pré-lignificada, bem como o filme contendo 2% e 4% de xilana branqueada. Por outro lado, os filmes adicionados com 6% e 10% de glicerol foram os menos rígidos. Os resultados indicam que as ligninas podem ter contribuído para o aumento de interações na matriz polimérica.

O efeito da concentração e do tipo de plastificante no alongamento na ruptura de filmes à base de carboximetilcelulose está ilustrado na Figura 6.

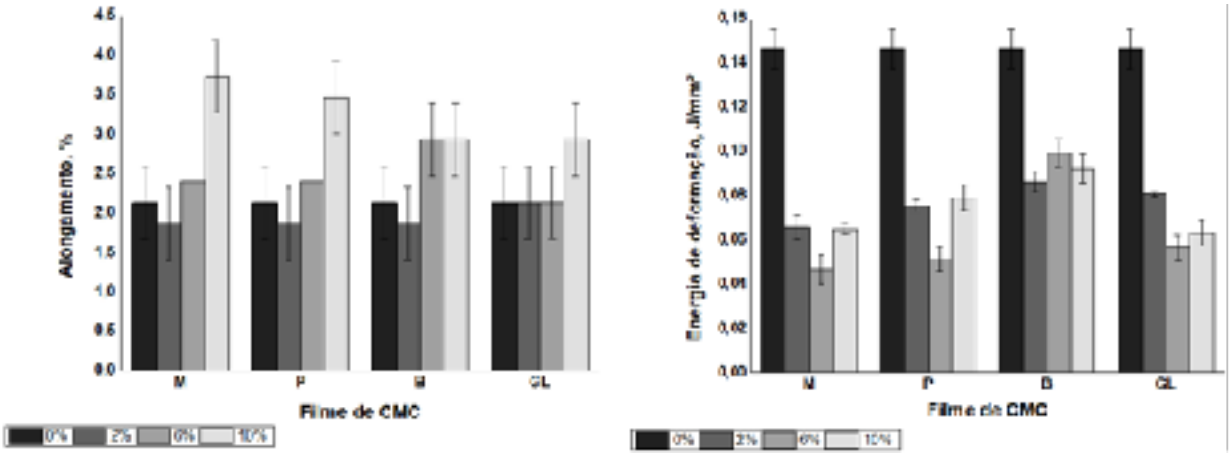

Figura.6 Resultado do alongamento e da energia de deformação dos filmes de carboximetilcelulose puro e incorporados com xilanas marrom (M), pré deslignificada (P), branqueada (B) e glycerol (GL)

A flexibilidade dos filmes pode ser observada por meio de valores de deformação até o ponto de ruptura, e é influenciada pela mobilidade das cadeias poliméricas e pelas interações intermoleculares, como as ligações de hidrogênio.

Os filmes com maior alongamento na ruptura foram aqueles contendo 10% de xilana marrom, 10% de xilana pré-deslinignficada, 6% e 10% de lignina branqueada, e 10% de glicerol. Conforme discutido, o rompimento de ligações, o afastamento e o aumento da mobilidade de cadeias poliméricas favoreceram o alongamento na ruptura, mas prejudicaram à tensão máxima à tração suportada.

Similarmente ao ocorrido com os dados anteriores, o alongamento na ruptura não teve relação direta com a energia de deformação, que reflete a capacidade do material em absorver energia antes da ruptura. Observa-se que a energia de deformação dos filmes controle foi significativamente maior, variando com a adição de plastificante, sendo que as xilanas branqueadas foram o segundo tratamento com maiores valores para essa propriedade. Esse efeito indica contribuição mais equilibrada para a integridade mecânica do Sistema (Wang et al., 2023).

Dessa forma, por meio deste trabalho, foi observado o potencial do uso das xilanas como plastificantes, sendo importante a concentração utilizada na modulação de propriedades dos filmes de carboximetilcelulose. É importante ressaltar que o efeito da matriz polimérica é relevante, e recomenda-se o estudo em outras matrizes para diversificar a aplicação.

4. CONCLUSÃO

Por meio deste trabalho foi possível avaliar o efeito da concentração e dos tipos de xilanas nas propriedades físicas e mecânicas de filme à base de carboximetilcelulose, bem como foi possível comparar com o efeito de um plastificante comercial, o glicerol. Diante dos resultados apresentados, recomenda-se, pelo ponto de vista técnico, a substituição do glicerol pelas xilanas em concentração de 10%, independente do tipo de xilana, uma vez que vão proporcionar semelhante efeito plastificante, bem como semelhante perda de resistência máxima à tração e redução da rigidez do material. Contudo, do ponto de vista econômico, recomenda-se o emprego da xilana marrom, já que ela necessita de menos etapas de processamento. Caso o objetivo é manter a resistência à tração, recomenda-se não aditivar o filme de carboximetilcelulose, já que todos os aditivos, nas concentrações estudadas,

acarretaram na redução dessa propriedade. De forma geral, os resultados indicam que a modulação das propriedades dos filmes de CMC pode ser alcançada por meio do controle da concentração e do tipo de xilana, bem como da presença de glicerol, possibilitando o desenvolvimento de materiais biodegradáveis com desempenho ajustável para aplicações específicas, como embalagens sustentáveis, reforçando o aproveitamento de coprodutos da indústria de celulose dentro do conceito de economia circular.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM. D638-22: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken: ASTM International, 2022. DOI: https://doi.org/10.1520/D0638-22

ASTM. D882-18: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. West Conshohocken: ASTM International, 2018. DOI: https://doi.org/10.1520/D0882-18

BUENO, Danilo; BRIENZO, Michel. Production of bioplastics with chemical and enzymatic modificated xylan (lignin-and arabinose-free) from sugarcane bagasse. Biotechnology for Sustainable Materials, v. 2, n. 1, p. 2, 2025. Acesso em: 14 maio 2025.

COSTA, Lucas R. de A. Filmes bionanocompósitos reforçados com nanocristais de celulose bacteriana. 2023. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista (UNESP), São José do Rio Preto. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/items/13a5e5d2-f924-4211-8908-d4991dbc1e2e. Acesso em: 14 maio 2025.

EVTUGUIN, D. V. et al. Xylan accessibility of bleached eucalypt pulp in alkaline solutions. *Holzforschung*, v. 73, n. 1, p. 1–10, 2019. Disponível em: https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/hf-2019-0023/html. Acesso em: 14 maio 2025.

LI, X.; WANG, J.; ZHANG, L.; LIU, H. Effect of xylan incorporation on the structural and mechanical properties of cellulose films. Carbohydrate Polymers, v. 305, p. 120444, 2023. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861723001234. Acesso em: 14 maio 2025.

LIU, G.; SHI, K.; SUN, H. Research progress in hemicellulose-based nanocomposite film as food packaging. *Polymers*, v. 15, n. 4, p. 979, 2023. Disponível em: https://www.mdpi.com/2073-4360/15/4/979. Acesso em: 14 maio 2025.

MITANTSOA, Rindra F. et al**.** Development of biodegradable starch-chitosan films using glycerol as plasticizer**.** *arXiv preprint*, 2023. Disponível em: https://arxiv.org/abs/2310.15172. Acesso em: 14 maio 2025.

PĂSCU, D. E. et al. An Experimental Study on the Hot Alkali Extraction of Xylan-Based Hemicelluloses from Wheat Straw and Corn Stalks and Optimization Methods. *Polymers*, v. 14, n. 9, p. 1662, 2022. Disponível em: https://www.mdpi.com/2073-4360/14/9/1662. Acesso em: 14 maio 2025.

SIRBU, Elena-Emilia et al. Influence of Plasticizers Concentration on Thermal, Mechanical, and Physicochemical Properties on Starch Films. Processes, v. 12, n. 9, p. 2021, 2024.

SOUSA, Beatriz C. de et al. Membranas superabsorventes de carboximetilcelulose carregadas com própolis: síntese e caracterização**.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 33, n. 2, 2023. Disponível em: https://www.scielo.br/j/po/i/2023.v33n2/. Acesso em: 14 maio 2025.

TAPPI. T 223 cm-10: Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C. Atlanta: Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 2010.

VASCONCELOS, Fernanda M. de. Avaliação de plastificantes e compatibilizantes em bioplásticos à base de xilana e amido**.** 2022. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista (UNESP), Presidente Prudente. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/entities/publication/ab391576-04f9-4775-ad79-b373c8c13332. Acesso em: 14 maio 2025.

WANG, L.; ZHOU, Y.; LIU, J.; HU, X. Functional films based on hemicelluloses: mechanical properties and applications. International Journal of Biological Macromolecules, v. 234, p. 123893, 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123893. Acesso em: 14 maio 2025.