

AVALIAÇÃO QUALITATIVA DOS EXTRATIVOS DE MADEIRA COMERCIAL DE EUCALIPTO

Natália Santos Pereira¹; Dalton Longue Júnior²; Laura da Silva Rocha³; Natielly Cristine Gomes de Medeiros⁴; Bruno Oliveira Moreira⁵.

¹Graduanda em Engenharia Florestal, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Vitória da Conquista, BA (naty081994@gmail.com); ² Engenheiro Florestal (DSc), Professor Titular, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus Vitória da Conquista, BA (dalton@uesb.edu.br); ³Graduanda em Engenharia Florestal, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Vitória da Conquista, BA (lauraengflorestal@gmail.com); ⁴Mestre em Ciências Florestais, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Vitória da Conquista, BA (natiellymedeiros7@gmail.com); ⁵Doutor em Química, Professor Adjunto, Universidade Federal da Bahia, Campus Vitória da Conquista, BA (bomoreira@gmail.com).

RESUMO

Os extrativos da madeira de eucalipto são compostos não estruturais que impactam diretamente as propriedades químicas e industriais da polpa celulósica. Sua presença pode influenciar tanto o rendimento quanto a qualidade da celulose e do papel produzidos, tornando o controle desses compostos essencial para a otimização dos processos produtivos e a obtenção de um produto final de alta qualidade. Assim, o objetivo deste trabalho foi listar os principais compostos químicos e classes químicas a partir de resíduos de extrativos de amostras de madeira de eucalipto. As amostras foram submetidas à extração com o solvente acetona, utilizando as quantidades de 1 g, 2 g e 3 g em aparelho Soxhlet seguindo a norma Tappi 204 cm-17 (2017) adaptada. Os resultados apontaram que o uso de acetona pelo método da serragem com 2 g e 3 g indicou adequação aos parâmetros estabelecidos para a determinação dos compostos da madeira, indicando maior eficiência nessas concentrações. Compostos como o glicerol e derivados não foram observados quando utilizados concentrações menores de serragem com o solvente etanol:tolueno. Verifica-se que a variação das massas influencia significativamente tanto a diversidade quanto a quantidade dos compostos extraídos, e isso indica que tanto a escolha do solvente quanto a quantidade de amostra são fatores cruciais para otimização da extração de compostos como os carboidratos, glicerol e derivados, ácido benzoico e seus derivados, ácidos graxos, fitoesteróides, benzopirano e derivados, além dos compostos não classificados.

Palavras-chave: Acetona; Compostos químicos; Cromatografia.

INTRODUÇÃO

As florestas cultivadas de eucalipto possuem boa produtividade, sendo a principal fonte de matéria-prima para a indústria brasileira de polpa celulósica. O mercado de celulose e papel está em plena expansão no país, e em 2023 o Brasil se manteve como o maior exportador de celulose no mercado mundial com um volume de exportação de celulose que atingiu 19,1 milhões de toneladas em 2022, representando um incremento de 22,1%, em relação a 2022 (IBÁ, 2023).

Dentre as características mais utilizadas para avaliar a qualidade dessa madeira, tem-se o teor de extrativos, que influenciam negativamente no rendimento do processo, e sua remoção garante uma melhor qualidade dos produtos finais (SILVA & OLIVEIRA, 2022).

Os extrativos presentes na madeira são substâncias orgânicas de pequena massa molecular (ZANUNCIO et al., 2013) que geram problemas operacionais nas fábricas de polpa celulósica (BARBOSA et al., 2005; SARTO & SANSIGOLO, 2010). Ademais, poucas vezes são removidos satisfatoriamente, podendo se associar e formar depósitos designados *pitch* (SITHOLÉ et al., 2010). O *pitch* se acumula nos equipamentos formando incrustações que ocasionam redução no ritmo da produção devido às manutenções mais constantes nos equipamentos e causam impactos negativos na qualidade da celulose branqueada (SILVA et al., 2017; PRINSEN et al., 2012). Dada a crescente importância de se estudar os teores de extrativos, esse trabalho teve como objetivo listar os principais compostos químicos e classes químicas a partir de amostras de extrativos da madeira de eucalipto.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta das amostras

Foram utilizados cavacos industriais do gênero *Eucalyptus* representativos dos plantios florestais de uma empresa localizada na região Extremo Sul da Bahia e cultivados para fins industriais.

Preparo das serragens para análise química

Os cavacos de madeira foram enviados ao laboratório, misturados, quarteados e classificados em peneira granulométrica. Após esse processo, foram classificados manualmente para remoção de cavacos defeituosos, cascas, nós e cunhas, para que fossem o mais uniformes e homogêneos possíveis. Os cavacos utilizados foram transformados em serragem utilizando um moinho de facas do tipo Willey. A serragem foi classificada em peneiras de 40-60 mesh, usando nas análises químicas apenas a fração retida na peneira de 60 mesh, de acordo com a norma TAPPI T 257 cm-02 (2012).

Posteriormente, as amostras de serragem foram pesadas em balança analítica num total de 1 g, 2 g e 3 g. Em seguida, foram submetidas a extrações com os solventes, sendo: 1) acetona; 2) etanol: tolueno, utilizando volume de 150 ml, em aparelho tipo Soxhlet, por cinco horas (Figura 1A), segundo a norma Tappi 204 cm-17 (2017) adaptada. Todas as extrações foram realizadas em quadruplicata (Figura 1B). Logo após extração o resíduo seco do balão foi dissolvido com acetona e etanol: tolueno e transferido para tubo de eppendorf (Figura 1C).

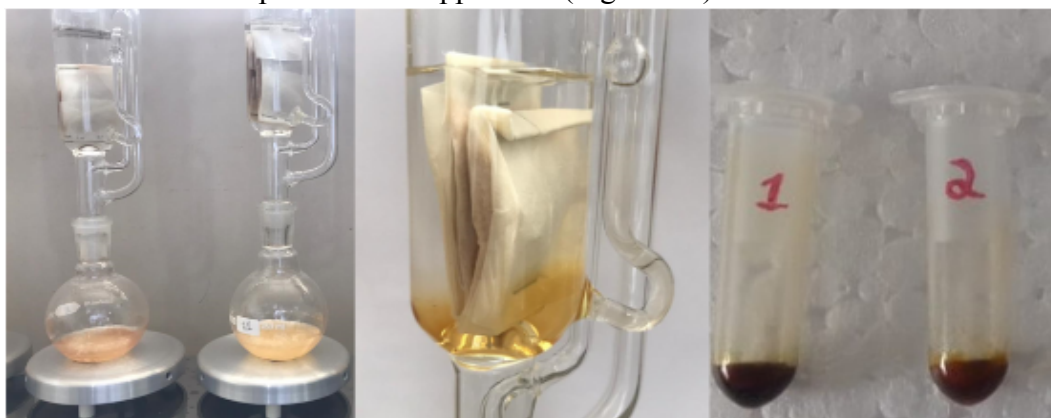


Figura 1- Procedimento realizado para extração dos extrativos da madeira de *Eucalyptus* spp.

Análise da composição química dos extrativos utilizando cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massas (CG-EM)

Para determinação da composição química dos extrativos, as amostras com aproximadamente 2 mg dos extratos foram dissolvidas em 60 μL de piridina e 100 μL de BSTFA (N, O-bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamida) contendo cerca de 1% de clorotrimetilsilano. A mistura reacional foi aquecida a 70 °C por 30 minutos. Posteriormente, foi injetado 1 μL no cromatógrafo gasoso acoplado a espectrometria de massas (CG-EM) utilizando um cromatógrafo QP2010 da marca Shimadzu. Foi utilizada uma coluna capilar DB5-MS, com fase estacionária de sílica fundida composta por 5% de fenil e 95% de dimetilsiloxano, com comprimento de 30 m, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme (SILVÉRIO et al., 2007).

O gás hélio que apresenta um elevado grau de pureza (99,99%) foi utilizado como gás de arraste com vazão de 1 mL min^{-1} . O injetor operou no modo *split* com razão de 1:10. As condições cromatográficas foram: temperatura do injetor de 290 °C, temperatura inicial do forno de 80 °C por 5 minutos, seguido de um aumento na taxa de aquecimento de 4 °C min^{-1} até 285 °C, permanecendo nessa temperatura final por 40 minutos (OLIVEIRA, 2019).

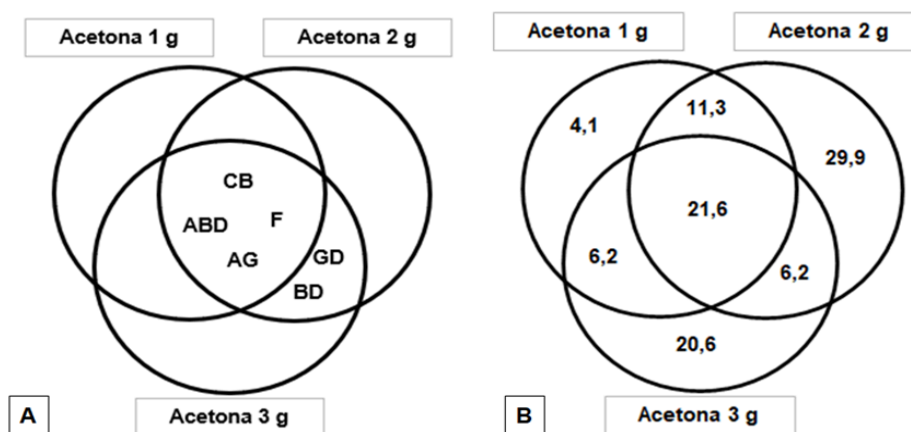
A metodologia de ionização utilizada foi por impacto de elétrons de 70 eV e varredura de massas 30-600 m/z. A identificação dos componentes existentes nos extrativos foi realizada por meio da comparação dos resultados com o banco de dados de espectros de massas das diversas bibliotecas do aparelho e com dados da literatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

É importante destacar que nas amostras de extrativos obtidos com 1 g com extração por acetona, não foram detectados os grupos de compostos de glicerol e derivados, assim como o grupo de benzopirano e derivados. No entanto, nas amostras com 2 e 3 g usando acetona, todos os grupos de compostos foram identificados (Figura 2A). Por outro lado, nas amostras extraídas com etanol:tolueno, o grupo de glicerol e derivados não foi detectado nas massas de 1 g e 2 g de serragem (Figura 3A).

A amostra de serragem de eucalipto utilizando acetona como solvente encontrou a presença de 43,2 de compostos na amostra com 1g, 68,7 de compostos na amostra com 2 g e 54,6 de compostos na amostra com 3 g, o que totalizou 99,9 compostos distintos no trabalho completo.

Figura 2: Agrupamentos de compostos encontrados na extração feita com acetona em amostras com diferentes quantidades de serragem de eucalipto: A) classes de compostos identificados em cada amostra; B) presença (percentual) dos compostos independentes das classes.



GD: glicerídeos e derivados; C: carboidratos; AB: ácido benzóico e derivados; AG: ácidos graxos; F: fitoesteróides; BD: benzopirano e derivados; NC: não classificado.

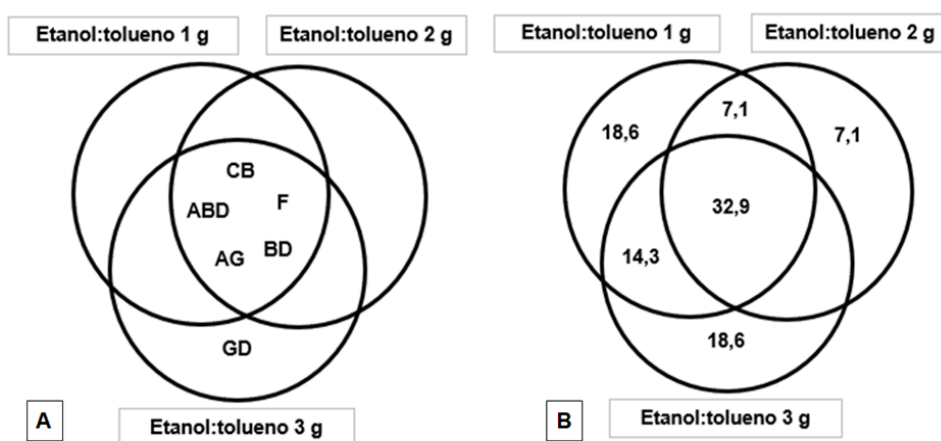
A Figura 2A evidencia as interações qualitativas dos grupos de compostos entre as diferentes massas de serragem (1 g, 2 g e 3 g), destacando a presença/ausência dos grupos de compostos químicos observados. Já a Figura 2B apresenta os percentuais correspondentes a quantidade dos compostos identificados em cada grupo de diferentes massas de amostra em relação ao total de compostos identificados nos três grupos.

Em estudo desenvolvido por Barbosa, Maltha e Cruz (2005) com madeira de *Eucalyptus* e usando os mesmos solventes na análise de extrativos, foram encontradas as mesmas classes de extrativos, sendo predominantes as classes dos ácidos graxos e esteroides.

A extração com 2 g e 3 g de serragem resultou na maior quantidade de compostos identificados (29,9% e 20,6%, respectivamente), indicando que essas massas são mais interessantes para detectar a maioria dos compostos extraídos nas madeiras.

A Figura 3 representa os resultados dos grupos de compostos extraídos utilizando etanol:tolueno. Na Figura 3A estão representadas as classes químicas identificadas nas diferentes massas de amostras, enquanto na Figura 3B estão apresentadas as quantidades relativas de compostos extraídos com diferentes massas de serragem.

Figura 3: Agrupamentos realizados a partir da identificação dos compostos extraídos com etanol:tolueno em amostras com diferentes quantidades de serragem: A) agrupamento das classes dos principais grupos químicos; B) presença (percentual) dos compostos independentes das classes



GD: glicerídeos e derivados; C: carboidratos; AB: ácido benzóico e derivados; AG: ácidos graxos; F: fitoesteróides; BD: benzopirano e derivados; NC: não classificado.

Ao utilizar o solvente etanol:tolueno, amostras com 2 g e 3 g permitiram a detecção de todos os grupos químicos em avaliação (Figura 3A). A amostra de serragem de eucalipto utilizando etanol:tolueno como solvente encontrou a presença de 72,9% dos compostos na amostra com 1g, 47,1

% dos compostos na amostra com 2 g e 65,8% dos compostos na amostra com 3 g, o que totalizou 98,6% dos compostos distintos no trabalho completo. A utilização de diferentes quantidades de amostras influenciou a eficiência da extração, resultando em variações nos compostos obtidos para cada massa utilizada, isso fez com que a soma dos compostos extraídos não totalizasse 100%. De acordo com a Figura 3B, verificou-se que a utilização de 2 g de serragem resultou na identificação de uma maior quantidade de compostos, representando aproximadamente 70% do total. Apenas 4,1% foi extraído exclusivamente com 1 g de serragem, o que sugere que uma pequena fração dos compostos só é solubilizada em uma menor quantidade de serragem.

Observa-se que, ao utilizar 3 g de amostra, foi possível identificar todos os grupos químicos presentes. Já na (Figura 2B), com o uso de 1 g de serragem, identificou-se uma maior quantidade de compostos, representando cerca de 73% do total.

A extração com 1 e 3 g de serragem utilizando etanol:tolueno (Figura 3B), resultou na mais alta representatividade de compostos (18,6%).

Ao utilizar a acetona como solvente, foi detectada uma maior quantidade de compostos (99,9), em comparação ao uso da mistura etanol:tolueno, especialmente quando se utilizou 2 g de serragem.

CONCLUSÃO

Os compostos identificados nos extrativos da madeira foram agrupados em sete classes, sendo que o glicerol e derivados não foram detectados na extração com etanol:tolueno com 1 e 2 g e na extração com acetona com 1 g.

Observou-se que os carboidratos estão em maior quantidade entre as substâncias identificadas, destacando-se frente a outros componentes como glicerol e derivados, ácido benzoico e seus derivados, ácidos graxos, fitoesteróides, benzopirano e derivados, além dos compostos não classificados.

Recomenda-se realizar as extrações com, no mínimo, 2 g de serragem, utilizando acetona ou etanol:tolueno como solvente, de forma a maximizar a extração de diferentes classes de compostos e detalhar mais precisamente a composição dos extrativos da madeira.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Tecnologia de Produtos Florestais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB) pelo suporte técnico, a Veracel Celulose pela doação do material e apoio técnico, e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; CRUZ, M. P. Composição química de extrativos lipofílicos e polares de madeira de *Eucalyptus grandis*. **Ciência & Engenharia**, v.15, n.2, p.13-20, 2005. Disponível em:

<<https://1library.org/document/qmjnx4m9-composi%C3%A7%C3%A3o-qu%C3%ADmica-extrativos-lipof%C3%ADlicos-polares-madeira-eucalyptus-grandis.html>> Acesso em de setembro de 2024.

IBÁ. Indústria Brasileira De Árvores. Relatório 2023. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2023-r.pdf>> Acesso em de setembro de 2024.

OLIVEIRA, G. R. A. **Composição química de extrativos lipofílicos de madeira de acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.)**. 2019. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2019.

PRINSEN, P. *et al.* Morphological characteristics and composition of lipophilic extractives and lignin in Brazilian woods from different eucalypt hybrids. **Industrial Crops and Products**, vol. 36, p. 572-583, 2012.

SARTO, C.; SANSIGOLO, C. Cinética da remoção dos extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante a polpação. **Acta Scientiarum. Technology**, vol. 32, p. 227-235, 2010.

SILVA, F. *et al.* Aplicação de aerogéis para remoção de pitch na indústria de celulose e papel. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, vol. 3, p. 573-583, 2017.

SILVA, J.; OLIVEIRA, M. Efeitos dos Extrativos na Qualidade da Madeira de Eucalipto. **Ciência Florestal**, vol. 4, p. 45-58, 2022.

SILVÉRIO, F. O. *et al.* **Efeito do tempo de estocagem na composição e teor de extrativos em *Eucalyptus* cultivado no Brasil.** In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, 2007.

SITHOLÉ, B. *et al.* Analysis and Fate of Lipophilic Extractives in Sulphite Pulps. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, vol. 30, p. 31-47, 2010.

TAPPI. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Normas técnicas. Norma TAPPI T 204 cm-17. Solvent Extractives of Wood and Pulp, 2017.

TAPPI. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Normas técnicas. Norma TAPPI T 257 cm-02. Sampling and preparing wood for analysis, 2012.

ZANUNCIO, A. J. V. *et al.* Artificial neural networks as a new tool for assessing and monitoring wood moisture content. **Revista Árvore**, vol. 40, p. 543-549, 2013.