

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

Gliciane Ramos Azevedo Oliveira

**COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE EXTRATIVOS LIPOFÍLICOS DE MADEIRA DE
ACÁCIA-NEGRA (*Acacia mearnsii* De Wild.)**

Diamantina

2019

Gliciane Ramos Azevedo Oliveira

**COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE EXTRATIVOS LIPOFÍLICOS DE MADEIRA DE
ACÁCIA-NEGRA (*Acacia mearnsii* De Wild.)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito para obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Flaviano Oliveira Silvério.

Coorientador: Dr. Fábio dos Santos Grasel

Diamantina

2019

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

O48c Oliveira, Gliciane Ramos Azevedo.
Composição química de extrativos lipofílicos de madeira de acácia-negra (*Acacia mearnsii de Wild.*) / Gliciane Ramos Azevedo Oliveira, 2019.
78 p. : il.

Orientador: Flaviano Oliveira Silvério

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2019.

1.Extrativos de madeira. 2. Extrativos lipofílicos. 3. Pitch. 4. *Acacia ssp.* 5. CG-EM. I. Silvério, Flaviano Oliveira. II. Título. III. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

CDD 547

Ficha Catalográfica – Sistema de Bibliotecas/UFVJM
Bibliotecária: Jullyele Hubner Costa – CRB6/2972

Gliciane Ramos Azevedo Oliveira

**COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE EXTRATIVOS LIPOFÍLICOS DE MADEIRA DE
ACÁCIA-NEGRA (*Acacia mearnsii* De Wild.)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Flaviano Oliveira Silvério.

Coorientador: Dr. Fábio dos Santos Grasel

Data de aprovação: 08/10/2019.

Prof. Dr. Flaviano Oliveira Silvério
Instituto de Ciências Agrárias - UFMG

Prof^a. Dra. Gevany Paulino de Pinho
Instituto de Ciências Agrárias - UFMG

Prof. Dr. Edy Eime Pereira Barauna
Instituto de Ciências Agrárias - UFMG

Prof^a. Dra. Talita Baldin
Instituto de Ciências Agrárias - UFMG

Prof. Dr. Douglas Lopes Cassimiro
Universidade Estadual de Montes Claros-UNIMONTES

Diamantina

2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por guiar meus caminhos e conceder a mim boas oportunidades.

Ao orientador, Prof. Dr. Flaviano Oliveira Silvério, pelos ensinamentos e conhecimento compartilhado durante o desenvolvimento deste trabalho. Pelas orientações, pela paciência, pelo exemplo de profissional e pelo incentivo a trabalhar de forma intensa. Seu apoio foi fundamental na construção desta tese.

Ao coorientador Fábio Grasel, pelas contribuições dadas durante a execução da parte experimental e na escrita da tese.

Ao meu esposo, Lucas, pelo incentivo, paciência e por sempre ouvir todos os desabaços de uma doutoranda. À minha filha, por tornar meus dias mais felizes e produtivos.

Aos colegas do Laboratório, pelo auxílio, conselhos e companheirismo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Ao Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais (ICA-UFMG) pela infraestrutura fornecida e à Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM).

À empresa TANAC, pela disponibilização das amostras.

Enfim, a todos que participaram e torceram pela realização deste sonho de concluir a tese e obter o título de Doutora.

APRESENTAÇÃO

Essa tese, relacionada ao estudo da composição química de extrativos lipofílicos de madeira de *Acacia mearnsii* De Wild, foi organizada em quatro capítulos.

No primeiro capítulo, denominado de referencial teórico, inclui uma introdução geral, os objetivos do estudo e a revisão bibliográfica. Nesse capítulo são apresentadas as informações referentes a espécie *Acacia mearnsii*, a produção de papel e celulose, a química da madeira e as metodologias empregadas na determinação e caracterização de extrativos de madeira.

O segundo e terceiro capítulos compreendem trabalhos desenvolvidos, relacionados à composição química dos extrativos lipofílicos de madeira de acácia-negra. Esses capítulos apresentam estrutura de artigo científico, contendo resumo, abstract, introdução, metodologia, resultados, discussão e conclusão.

O segundo capítulo trata-se de um estudo sobre a determinação e caracterização dos extrativos totais e lipofílicos de madeira de acácia-negra com quatro anos de idade por espectroscopia na região do infravermelho e caracterização dos extrativos lipofílicos por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas. Nesse capítulo, o teor e a caracterização dos extrativos de madeira de *Acacia mearnsii* são comparados aos apresentados em estudos sobre extrativos de madeira do gênero *Eucalyptus* e em estudos sobre análise de extrativos em depósitos de *pitch*.

Já o terceiro capítulo é referente à comparação da composição química de extrativos lipofílicos de madeira de *Acacia mearnsii* de diferentes idades com intuito de verificar a idade de colheita mais favorável, dentre as estudadas, para produção de papel e celulose considerando a formação de depósitos de *pitch*.

RESUMO

O presente estudo, realizado em duas etapas, teve como objetivo geral avaliar a composição química de extrativos lipofílicos de madeira de *Acacia mearnsii* De Wild. A primeira etapa do estudo teve como objetivo a determinação do teor de extrativos de amostras de madeira de acácia-negra com quatro anos de idade usando extração em Soxhlet e caracterização dos extrativos por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas e espectroscopia na região do infravermelho. Na extração, obteve-se 1,68% e 0,68% de extrativos totais e lipofílicos, respectivamente. Os compostos detectados nos extrativos lipofílicos são constituídos principalmente por ácidos graxos (~ 32,8 mg kg⁻¹) e esteróis (26,9 mg kg⁻¹). Já na segunda etapa do estudo, a composição química dos extrativos lipofílicos da madeira de *A. mearnsii* de 4, 7, 10 e 13 anos, foram analisadas. A madeira, proveniente de árvores de 7, 10 e 13 anos, apresentaram teores de extrativos lipofílicos de 0,23, 0,28 e 0,28% (m/m), respectivamente. Entretanto, a madeira de 4 anos apresentou aproximadamente o dobro desses valores (0,60% m/m). Os extrativos lipofílicos foram caracterizados por cromatografia em fase gasosa, antes e após a hidrólise alcalina. As principais classes químicas identificadas foram ácidos graxos (27,11 a 95,0 mg kg⁻¹), esteróis (20,5 a 55,7 mg kg⁻¹), compostos aromáticos (0,75 a 13,2 mg kg⁻¹), álcoois graxos (0,0 a 3,46 mg kg⁻¹) e hidrocarbonetos (0,0 a 2,62 mg kg⁻¹), antes e após a hidrólise. Pode-se verificar que os extrativos da madeira de *A. mearnsii* apresentaram concentrações inferiores dos constituintes, principalmente de ácidos graxos e esteróis, quando comparadas às concentrações de extrativos de madeira de eucalipto obtidas em outros estudos. Isso indica que a madeira de acácia-negra apresenta vantagens em relação à madeira de eucalipto, considerando a formação de depósitos de *pitch*. Além disso, verificou-se que os extrativos de madeira de árvores de 7, 10 e 13 anos apresentaram semelhança na identificação e caracterização dos compostos, indicando que madeiras provenientes de árvores com idade superior a 4 anos podem apresentar menor propensão a problemas de depósitos de *pitch*.

Palavras- chave: Extrativos de madeira, Extrativos lipofílicos, *Pitch*, *Acacia ssp*, CG-EM.

ABSTRACT

The general objective of this work, accomplished in two steps, was to characterize the chemical composition of the lipophilic extracts from *Acacia mearnsii* wood. The first step of the study was to determine the extractives content of four-year-old black wattle wood samples using Soxhlet extraction and characterization of the extractives by gas chromatography coupled to the mass spectrometry and Fourier transform infrared spectroscopy. In the extraction, 1.68% and 0.68% of total and lipophilic extractives content were obtained, respectively. The compounds detected in the lipophilic extracts are mainly constituted by fatty acids 32.8 mg kg⁻¹ and sterols 26.9 mg kg⁻¹. In the second step, the chemical compositions of lipophilic extracts from *Acacia mearnsii* wood of four different ages (4, 7, 10 and 13-year-old) cultivated in Brazil were analyzed. The wood from 7, 10 and 13-years-old trees showed lipophilic extract percentages of 0.23, 0.28 and 0.28 (w/w), respectively. However, the 4-year-old wood presented close to double this value 0.60 (w/w). These lipophilic extracts were analyzed through gas chromatography-mass spectrometry before and after alkaline hydrolysis, followed by derivatization. The main chemical classes found were fatty acids (27.11 to 95.0 mg kg⁻¹), sterols (20.5 to 55.7 mg kg⁻¹) and aromatic compounds (0.75 to 13.2 mg kg⁻¹), followed by smaller amounts of long chain aliphatic alcohol (0.0 to 3.46 mg kg⁻¹) and hydrocarbons (0.0 to 2.62 mg kg⁻¹), before and after hydrolysis. The results showed that the extractives concentrations of black wattle wood were lower, mainly of fatty acids and sterols, when compared to the extractives concentrations of eucalyptus wood obtained in other studies. Indicating that the black wattle wood has advantages in relation eucalyptus wood, considering the formation of pitch deposits. Furthermore, the results showed that the wood extracts from 7, 10 and 13-year-old trees were similar from the quantitative and quantitative points of view, indicating that harvests over 4 years of age offer less propensity for pitch problems.

Keywords: Wood extract, Lipophilic extracts, Pitch, *Acacia* ssp, GC-MS.

PRODUTOS GERADOS A PARTIR DESTE ESTUDO

Oliveira, G. R. A.; Grasel, F. S.; De Pinho, G. P.; Silvério, F. O. Characterizing the Chemical Composition of Lipophilic Extracts from *Acacia mearnsii* Wood. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2019. DOI: 10.21577/0103-5053.20190186.

Oliveira, G. R. A.; Grasel, F. S.; De Pinho, G. P.; Silvério, F. O. Comparison of Chemical Composition of Lipophilic Extracts from *Acacia mearnsii* Wood of Different Ages. **Manuscrito submetido à Industrial Crops and Products em 06 de Julho de 2019.**

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Referencial teórico	10
1.1 Introdução	10
1.2 Objetivos	12
1.2.1 <i>Objetivo geral</i>	12
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	12
1.3 Referencial teórico	13
1.3.1 <i>O setor de celulose e papel no mundo</i>	13
1.3.2 <i>A produção industrial de celulose e papel</i>	13
1.3.3 <i>Acácia-negra</i>	14
1.3.4 <i>Composição química da madeira</i>	16
1.3.5 <i>Extrativos da madeira</i>	17
1.3.5.1 <i>Terpenos e Terpenoides</i>	18
1.3.5.2 <i>Esteróis</i>	18
1.3.5.3 <i>Componentes aromáticos</i>	19
1.3.5.4 <i>Compostos alifáticos</i>	19
1.3.6 <i>Pitch</i>	20
1.3.7 <i>Métodos analíticos para determinação de extrativos</i>	22
1.3.7.1 <i>Preparo das amostras</i>	22
1.3.7.2 <i>Métodos de extração</i>	22
1.3.7.3 <i>Análise dos extrativos</i>	23
1.3.7.4 <i>Análise de constituintes químicos por cromatografia em fase gasosa</i>	24
1.3.7.4.1 <i>Derivatização</i>	24
1.3.7.5 <i>Espectrometria de massas</i>	25
1.3.7.6 <i>Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier</i>	25
1.4 Referências	27
Capítulo 2 - Caracterização da composição química de extrativos lipofílicos da madeira de <i>Acacia mearnsii</i>	31
Resumo	31
Abstract	31

2.1 Introdução	32
2.2 Metodologia	33
2.2.1 Amostras	33
2.2.2 Extração.....	34
2.2.3 Hidrólise alcalina.....	34
2.2.4 Derivatização	34
2.2.5 Análise por CG-EM.....	35
2.2.6 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	35
2.3 Resultados e discussão	36
2.3.1 Análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	38
2.3.2 Análise por CG-EM.....	41
2.4 Conclusão	48
2.5 Referências	49

Capítulo 3 – Comparação da composição química de extrativos lipofílicos de madeira de *Acacia mearnsii* de diferentes idades

Resumo	52
Abstract	52
3.1 Introdução	53
3.2 Metodologia	54
3.2.1 Amostras	54
3.2.2 Extração.....	54
3.2.3 Hidrólise alcalina.....	55
3.2.4 Derivatização	55
3.2.5 Análise por CG-EM.....	55
3.3 Resultados e discussão	56
3.4 Conclusão	68
3.5 Referências	70

Considerações Finais	73
Apêndice A- Fluxograma do procedimento experimental descrito no capítulo 2	74
Apêndice B- Cromatogramas	75

Capítulo 1 – Referencial teórico

1.1 Introdução

Nativa de regiões da Austrália, a *Acacia mearnsii* De Wild. (*Leguminosae*), conhecida popularmente como acácia-negra, é uma espécie cuja árvore pode apresentar altura entre 5 e 25 metros, casca fina e de coloração clara e a folhagem apresenta coloração verde-escura (HIGA *et al.*, 2009).

Com características favoráveis ao cultivo, a acácia-negra é uma das espécies florestais mais plantadas no Brasil, juntamente com o gênero *Pinus* e *Eucalyptus*. O cultivo da acácia-negra, além de promover ação recuperadora dos solos de baixa fertilidade através da fixação de nitrogênio, apresenta importância econômica, já que a casca é fonte de extração de tanino, composto muito utilizado pela indústria farmacêutica e coureira, enquanto que a madeira é usada para produção de celulose (MARTINEZ, 2006; MARINHO *et al.*, 2017).

O uso da acácia-negra na indústria de papel e celulose tem sido atribuído ao baixo teor de lignina comparado ao de outras espécies, implicando em baixo consumo de produtos químicos nas fases de cozimento e branqueamento (MUNERI, 1997; SANTOS *et al* 2005). Além disso, a madeira de acácia-negra apresenta maior rendimento na polpação, polpa com maiores teores de hemiceluloses e densidade básica maior quando comparada a outras madeiras comerciais para a produção de celulose, como por exemplo, a madeira de eucalipto (MARINHO *et al.*, 2017, SEGURA *et al.*, 2010).

Embora as características referentes à acácia-negra sejam favoráveis para a indústria de papel e celulose, o conhecimento da composição química da madeira permite maior entendimento acerca do seu comportamento como matéria-prima e pode agregar maior valor comercial ao produto. A determinação do teor e composição química de extrativos de madeira, especificamente, é um parâmetro importante a ser avaliado no processo de obtenção da polpa celulósica (SILVÉRIO *et al.*, 2007, SANTOS *et al*, 2017). Desde então, nenhum estudo tem apresentado a caracterização de extrativos de madeira da espécie de *A. mearnsii*.

O teor e composição química de extrativos lipofílicos, também denominados resinas, estão relacionados à formação de depósitos pegajosos na indústria de celulose conhecidos como *pitch*. Os depósitos de *pitch* podem ser formados no maquinário das fábricas, ocasionando redução da produção, aumento nos custos de manutenção e operação dos equipamentos (BARBOSA *et al* 2005, CRUZ *et al*, 2006). Além disso, é responsável pela redução da qualidade da polpa celulósica e do produto final (GUTIÉRREZ *et al*, 2001;

SILVÉRIO *et al.*, 2007; PRINSEN, *et al.*, 2012; KILULYA *et al.*, 2014; MOREIRA *et al.*, 2016; RAMNATH *et al.*, 2018).

Embora alguns estudos têm sido desenvolvidos a fim de obter estratégias para reduzir os problemas relacionados à formação de *pitch*, as dificuldades de operacionalização e o custo têm impedido a implantação dessas estratégias (CRUZ *et al.*, 2006).

Diante do exposto, o objetivo do estudo foi caracterizar a composição química de extrativos lipofílicos de madeira de *Acacia mearnsii* e comparar os resultados com a composição de extrativos de madeira de eucalipto e de depósitos de *pitch* analisada em outros estudos. Além disso, avaliar a melhor idade de colheita da madeira acácia-negra considerando a menor propensão em formar depósitos de *pitch*.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Determinar a composição química de extrativos lipofílicos de madeira de acácia-negra por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Determinar o teor de extrativos totais da madeira de acácia-negra de quatro anos;
- Determinar o teor de extrativos lipofílicos da madeira de acácia-negra de quatro anos;
- Caracterizar a composição química dos extrativos totais e lipofílicos de madeira de acácia-negra de quatro anos por espectroscopia na região do infravermelho;
- Caracterizar a composição química dos extrativos lipofílicos de madeira de acácia-negra de quatro anos por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas.
- Determinar o teor de extrativos lipofílicos da madeira de acácia-negra com diferentes idades de plantio (4, 7, 10 e 13 anos);
- Caracterizar a composição química dos extrativos lipofílicos de madeira de acácia-negra com diferentes idades de plantio por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (4, 7, 10 e 13 anos).

1.3 Referencial teórico

1.3.1 O setor de celulose e papel no mundo

A extração de celulose no Brasil cresceu nos últimos anos, chegando a obter 18,8 milhões de toneladas de pasta de celulose em 2016, considerando o processo químico de fibra curta, oriunda da madeira de espécies de folhosas (*Eucalyptus*) e fibra longa, obtida da madeira de espécies de coníferas (*Pinus*). Com isso, o país está entre os principais produtores mundiais de celulose, perdendo apenas para os Estados Unidos (IBÁ, 2017).

A expansão da obtenção de celulose está relacionada a alguns fatores, como a grande disponibilidade de áreas para cultivo das árvores, boas condições edafoclimáticas, que resulta em grande produtividade, investimento de capitais estrangeiros no setor, bem como políticas de incentivo adotadas pelo Estado Brasileiro (MARQUES, 2015).

O território brasileiro apresentou 7,84 milhões de hectares de área total de árvores plantadas em 2016, sendo que 34% dessa área pertence às empresas do segmento de celulose e papel. A plantação de eucalipto ocupa 5,7 milhões de hectares de área florestal, o que representa 72% do total. Os plantios de *Pinus* ocupam 1,6 milhão (20,4%) de hectares (IBÁ, 2017).

Dentre as outras espécies, a *Acacia mearnsii* é a segunda espécie florestal com maior número de árvores plantadas, ocupando 159.877 mil hectares (cerca de 2%) em todo o país (IBÁ, 2017).

Em relação à produção de papel, o Brasil chegou a produzir 10,3 milhões de toneladas por ano, sendo 20% da produção destinada à exportação e 80 % destinada ao mercado doméstico. O Brasil, nesse segmento, ocupa oitavo lugar na lista dos maiores produtores de papel do mundo (IBÁ, 2017).

1.3.2 A produção industrial de celulose e papel

A produção industrial de celulose e papel tem início com a preparação da madeira, que após a lavagem e descascamento, são cortadas em pedaços denominados de cavacos (SANTOS *et al*, 2001; TEIXEIRA *et al*, 2017). Posteriormente, o material é submetido a um processo denominado de polpação que consiste na remoção de hemiceluloses, ligninas e extrativos para obtenção da polpa ou massa celulósica. O processo de polpação químico é o

mais usado na indústria de papel e celulose promovendo a deslignificação em diferentes meios: alcalino e ácido (SANTOS *et al*, 2001; TEIXEIRA *et al*, 2017).

Na polpação alcalina *Kraft*, processo mais utilizado no Brasil, ocorre a deslignificação sem a degradação ou remoção da celulose, o que torna a polpa obtida com elevada resistência. Os cavacos de madeira são digeridos em uma solução, sob pressão de 6,8 a 9,2 atm e temperatura de 170 a 177 °C, durante 2 a 5 h. Este sistema utilizado no processo de digestão é composto por hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (TEIXEIRA *et al*, 2017).

Posteriormente a digestão, a polpa de celulose é submetida a sucessivas lavagens e, logo após, peneirada para remover demais impurezas. Depois desse processo, ocorre o branqueamento da polpa, que consiste na remoção da lignina residual através do uso de agentes branqueadores, como o hidróxido de sódio, cloro, hipoclorito de sódio, dióxido de cloro e ozônio. Após estas etapas, a polpa celulósica pode ser devidamente acondicionada para venda ao mercado interno ou para exportação ou submetida a etapas posteriores até obtenção do papel (SANTOS *et al*, 2001; TEIXEIRA *et al*, 2017).

1.3.3 Acácia Negra

Acacia mearnsii De Wild. é uma espécie florestal nativa do sudeste australiano e da África do Sul. Pertencente à família *Fabaceae* ou *Leguminosae* e à subfamília *Mimosoideae*, e popularmente conhecida como acácia-negra (FOELKEL, 2008; HIGA *et al.*, 2009; SUYENAGA *et al*, 2015).

A árvore da acácia-negra (Figura 1.1) apresenta altura entre 5 e 25 m. O arbusto apresenta ramos finos, casca lisa e verde escura quando ainda em árvores jovens e cinza/amarronzada nas adultas. Apresenta rápido crescimento e adapta-se facilmente em solos neutros e profundos, além de ser uma espécie de clima temperado que suporta bem aos extremos de calor e frio (BOLAND *et al* 1984, FOELKEL, 2008; HIGA *et al.*, 2009).

Figura 1.1. Aspecto fenológico de exemplares da acácia-negra (*Acacia mearnsii*)



Fonte: próprio autor.

Localização: Estrada da Pedreira, Nova Santa Rita – Rio Grande do Sul.

O cultivo de *A. mearnsii* ocorre predominantemente na África do Sul e no Brasil, constituindo os dois principais produtores dessa espécie no mundo (GRIFFIN *et al*, 2011; CHEN *et al*, 2016; GRASEL *et al*, 2017).

Embora os estudos de silvicultura e melhoramento genético da *A. mearnsii* não se desenvolveram de forma intensa comparados aos estudos da espécie de *Eucalyptus*, a *A. mearnsii* está entre as principais espécies florestais cultivadas no Brasil. Com características botânicas favoráveis ao seu cultivo, a acácia-negra apresenta aplicações sócio-ambientais e

econômicas. A acácia-negra, devido à alta capacidade de fixação de nitrogênio, tem sido usada para resgatar a qualidade do solo e atua como recuperadora de solos degradados pela mineração e alta erosão (FOELKEL, 2008).

A casca da espécie vegetal *A. mearnsii* é uma fonte rica em taninos, que são metabólitos secundários com capacidade de precipitar proteínas e por isso são muito empregados na indústria coureira no curtimento de couros e peles, permitindo maior resistência do couro, tornando o material estável e imputrescível (SUYENAGA *et al*, 2015).

Os taninos obtidos das cascas da acácia-negra também são empregados na produção de agentes anticorrosivos, na produção de sanitizantes, na clarificação de cervejas e vinhos, no tratamento de águas de abastecimento e efluentes, como agentes flocculantes, e na fabricação de colas fenólicas para a fabricação de resinas e adesivos (SANTOS; LUZ, 2007; SUYENAGA *et al*, 2015).

A madeira da *A. mearnsii* também apresenta valor comercial, sendo utilizada na fabricação de *rayon* (seda artificial), chapas de aglomerados e como matriz energética (carvão vegetal e carvão ativado) (SUYENAGA *et al*, 2015). Além disso, a madeira tem sido destaque como fonte de matéria-prima na indústria de papel e celulose e apresenta potencial nesse segmento por possuir menor teor de lignina (19,6%) e maior teor de hemiceluloses (21,3%) em relação à maioria das espécies de madeira de eucalipto, além de apresentar maior densidade básica (610 kg / m³), maior rendimento na polpação e menor consumo específico da madeira (MUNERI, 1997; SANTOS *et al* 2005; FOEKEL, 2008; SUYENAGA *et al*, 2015).

Pertencente ao grupo das folhosas, a acácia-negra possui madeira com fibras de comprimento e diâmetro semelhantes às fibras da madeira de eucalipto, porém com parede celular mais espessa, sendo mais adequadas para produção de papéis filtro e papéis absorventes e menos adequadas para papéis para escrita e impressão (CHAN *et al*, 2015).

Devido a essas características, a madeira de acácia-negra para produção de celulose e papel tem-se destacado no mercado econômico. No Brasil, madeira é exportada em quase sua totalidade como cavacos para as indústrias de celulose *Kraft* no Japão e tem sido uma atividade do agronegócio florestal de destaque no sul do país (SUYENAGA *et al*, 2015).

1.3.4 Composição química da madeira

A madeira é uma matriz polimérica constituída por componentes estruturais, como celulose, hemiceluloses e ligninas. Além disso, apresenta compostos não estruturais como os

extrativos, que estão presentes, em maior quantidade, externamente à parede celular (GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000; SJÖSTRÖN; ALÉN, 1998). O teor desses componentes apresenta variação e são diferentes em coníferas e folhosas, como apresentado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Composição química média da madeira de coníferas e folhosas

Componentes	Coníferas	Folhosas
	Teor (%)	Teor (%)
Celuloses	42 ± 2	45 ± 2
Hemiceluloses	27 ± 2	30 ± 5
Lignina	28 ± 2	20 ± 4
Extrativos	5 ± 3	3 ± 2

Fonte: GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000.

1.3.5 Extrativos da madeira

Os extrativos são constituintes presentes na madeira que apresentam baixa ou média massa molecular e são classificados conforme a sua polaridade e solubilidade em diferentes solventes. A madeira apresenta os extrativos solúveis em água como os sais inorgânicos, carboidratos e compostos fenólicos (SJÖSTRÖN; ALÉN, 1998; SILVÉRIO, 2006).

Os extrativos lipofílicos, também denominados de resinas, são compostos que podem ser removidos através do uso de solventes orgânicos tais como diclorometano, éter dietílico, acetona e hexano. Essas resinas apresentam importância biológica, pois os compostos presentes nos extrativos protegem a madeira de danos microbiológicos e ataque de insetos (SJÖSTRÖN; ALÉN, 1998).

A composição e quantidade desses extrativos lipofílicos apresenta grande variabilidade conforme a espécie (SJÖSTRÖN; ALÉN, 1998), idade da madeira (SILVA *et al*, 2005), época de colheita, forma de transporte e estocagem da madeira (SILVÉRIO, 2008).

Em geral, os extrativos lipofílicos são constituídos por terpenos, terpenóides e esteróis; hidrocarbonetos, álcoois de cadeia longa, ácidos graxos livres e esterificados e compostos fenólicos (SJÖSTRÖN; ALÉN, 1998; GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000; SILVÉRIO, 2006).

1.3.5.1 Terpenos e Terpenóides

Os terpenos e seus derivados compreende uma classe de substâncias que apresentam estrutura química construída com unidades do composto isopreno (2- metilbuta-1,3-dieno/ C_5H_8). Esse grupo pode ser dividido em subgrupos, conforme o número de unidades de isoprenos como por exemplo os monoterpenos, diterpenos e triterpenos (BROWNING, 1963; GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000).

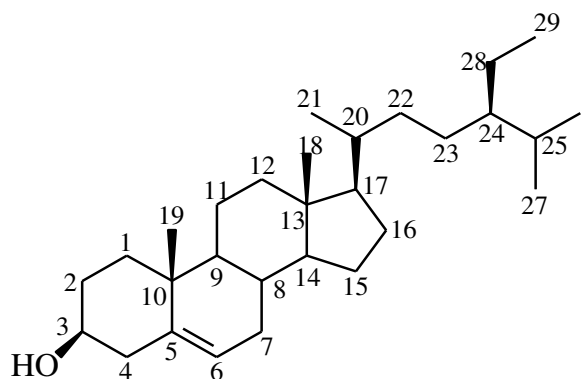
Os terpenóides representam um subgrupo desta classe de terpenos, em que a cadeia de isoprenos está associada a um ou mais grupos funcionais contendo o oxigênio, tais como a hidroxila, carbonila e carboxila (BROWNING, 1963; GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000).

1.3.5.2 Esteróis

Os esteróis são compostos que normalmente contém 27 a 29 átomos de carbonos e não são considerados isoprenoides. Embora possuem o mesmo sistema de anéis presentes nos compostos diterpênicos, uma parte da cadeia apresenta o isopentano ou um grupo isopentano substituído (BROWNING, 1963; GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000).

Além disso, os esteróis apresentam grupo hidroxila em C_3 , grupos metila em C_{10} e C_{13} e possuem seis a oito carbonos na cadeia lateral próximo ao C_{17} , como por exemplo, o β -Sitosterol (Figura 1.2), o principal esterol presente nos extratos lipofílicos da madeira de eucalipto. Em menores quantidades, pode-se encontrar o β -Sitostanol, estigmasterol e campesterol. Estes compostos podem estar livres ou ligados à carboidratos ou álcoois de cadeia longa (BROWNING, 1963; SILVÉRIO, 2008).

Figura 1.2. Estrutura química do β - Sitosterol



1.3.5.3 Compostos aromáticos

Os compostos aromáticos estão presentes também nos extrativos da madeira, sendo que a grande maioria consiste em compostos fenólicos, que estão presentes em sua forma livre ou são provavelmente oriundos da degradação da lignina durante processos de hidrólise (GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000).

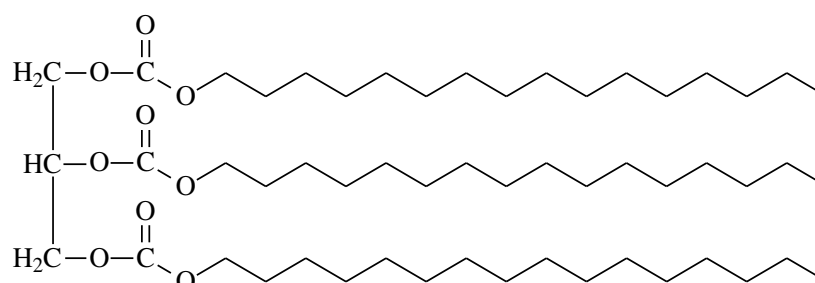
Algumas espécies de plantas, especialmente o eucalipto, podem apresentar nos seus extrativos o ácido gálico (ácido 3,4,5-triidroxibenzoico) e o ácido elágico. Outros compostos fenólicos que já foram identificadas em extrativos de variadas espécies de plantas incluem o ácido vanílico, ácido siríngico, vanilina, sigaraldeído e ácido ferúlico (BROWNING, 1963, GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000).

1.3.5.4 Componentes alifáticos

Os extrativos alifáticos compreendem os hidrocarbonetos, álcoois de cadeia longa, ácidos e ésteres graxos. Em geral, os hidrocarbonetos ocorrem em pequena quantidade. Os álcoois de cadeia longa mais comumente encontrados nos extrativos são o eicosan-1-ol (C₂₀), docosan-1-ol (C₂₂) e tetracosan-1-ol (C₂₄) (GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000).

Os extrativos contêm também ácidos graxos em sua forma livre, entretanto, grande parte desses ácidos está esterificada com o glicerol, com destaque para os triacilglicerídeos (Figura 1.3) ou estão associados aos álcoois de cadeia longa formando ceras (GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000).

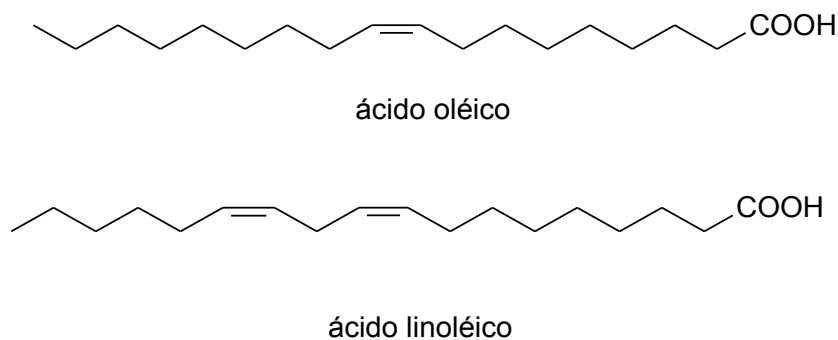
Figura 1.3. Estrutura química do triacilglicerídeo



Alguns ácidos graxos ocorrem com predominância nos extrativos lipofílicos, que incluem compostos insaturados (Figura 1.4) como o ácido oleico ((Z)-octadec-9-enoico) e o ácido linoléico ((9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoico); bem como compostos saturados, como o

ácido palmítico (ácido hexadecanoico) (BROWNING, 1963; GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000).

Figura 1.4. Estrutura química de ácidos graxos insaturados.



Todos estes compostos lipofílicos presentes dos extratos de madeira, em geral, estão associados a problemas de *pitch* (SILVÉRIO et al, 2008).

1.3.6 *Pitch*

Durante o processo de obtenção da polpa celulósica, os extrativos lipofílicos são liberados das células da madeira, formando partículas coloidais. Essas partículas podem coalescer e formar partículas maiores dando origem a depósitos pegajosos denominados de *pitch*. Esses depósitos geram vários problemas para a indústria de papel e celulose e com isso, a causa e efeitos relacionados à formação do *pitch* têm sido tema de muitos trabalhos publicados ao longo de décadas. (DEL RÍO *et al*, 1998; GUTIÉRREZ *et al*, 2001; CRUZ *et al*, 2006; BAJPAI, 2012; STACK *et al*, 2014; KILULYA *et al.*, 2014; ZHANG *et al*, 2017; RAMNATH *et al*, 2018; BENOUDAHA *et al*, 2018).

O *pitch* pode se depositar em várias partes do maquinário das fábricas, sendo responsável pela redução da produção, aumento nos custos de manutenção e operação dos equipamentos (BARBOSA *et al* 2005, CRUZ *et al*, 2006; RAMNATH *et al*, 2018). Além de reduzir qualidade da polpa celulósica, o *pitch* pode ser responsável pelo encerramento temporário das atividades na indústria, dependendo do grau de contaminação da polpa. A interrupção das atividades gera grande perda econômica, já que esses problemas podem representar 1% das vendas (GUTIÉRREZ *et al*, 2001; KILULYA *et al.*, 2014).

Por não serem eliminados completamente durante a polpação e permanecerem no processo, os extrativos podem causar um impacto negativo nas etapas posteriores da

produção, formando pintas e outros tipos de sujeiras, o que prejudica a qualidade do produto final (SILVÉRIO *et al.*, 2007a ; PRINSEN, *et al.*, 2012; KILULYA *et al.*, 2014; MOREIRA *et al.*, 2016; RAMNATH *et al.*, 2018).

Os depósitos de *pitch* estão associados a alguns fatores, como por exemplo, a necessidade de redução do consumo de água nas fábricas de papel e celulose, devido à escassez e maior rigor na legislação ambiental. Com isso, as fábricas têm implantado circuitos fechados, propiciando maior acúmulo de extrativos lipofílicos (GUTIÉRREZ *et al.*, 2001, CRUZ *et al.*, 2006).

Os diferentes processos de polpação e branqueamento da polpa celulósica também contribuem para a formação do *pitch*, já que esses procedimentos podem alterar a composição dos extrativos e gerar constituintes mais susceptíveis a formação desses depósitos. O processo de polpação mecânica dificilmente altera a composição dos extrativos. Nesse caso, os extrativos causadores dos depósitos são aqueles oriundos da madeira usada como fonte de matéria-prima. No processo de polpação *kraft*, os ésteres de esterois são saponificados muito mais lentamente do que ésteres de glicerol. Os esteróis formados, sendo pouco solúveis, têm maior tendência de formar depósitos de *pitch* (GUTIÉRREZ *et al.*, 2001).

Diante dos problemas gerados pelos depósitos de *pitch*, estudos têm sido desenvolvidos a fim de obter métodos para impedir ou reduzir os problemas relacionados à sua formação. Foi verificado que o tempo de estocagem da madeira está associado à redução do teor de extrativos, principalmente de ácidos graxos e esteróis, contribuindo para menor propensão de formação desses depósitos (SILVÉRIO *et al.*, 2008; RAMNATH *et al.*, 2018). Todavia, deve-se considerar que o armazenamento prolongado pode causar decomposição da madeira devido à ação de microrganismos, o que pode resultar em menor rendimento e baixa qualidade da polpa de celulose (GUTIÉRREZ *et al.*, 2001).

A redução do teor de extrativos lipofílicos foi verificada em estudo, onde foi analisada a influência da radiação micro-ondas na etapa de branqueamento da polpa celulósica usando dióxido de cloro como agente branqueador. A polpa, submetida ao tratamento com radiação, apresentou redução dos extrativos em 37,4 % (ZHANG *et al.*, 2017).

Métodos tradicionais de controle de *pitch* têm sido adotados através do uso de agentes químicos como talco, dispersantes, aerogéis e outros aditivos (BAJPAI, 2012; SILVA *et al.*, 2017). Entretanto, deve-se avaliar a quantidade de aditivos necessária, tendo em vista que já foi detectada em amostras de *pitch* a presença de constituintes do talco usado no processo, evidenciando que o produto usado não foi suficiente para redução da formação do *pitch* (CRUZ *et al.*, 2006). Alguns estudos demonstram a possibilidade de remoção de *pitch* através

do uso de enzimas, fungos e degradação bacteriana (FARREL *et al*, 1997; DORADO *et al*, 2001; GUTIÉRREZ *et al* 2009; MARQUES *et al*, 2011; VIRK *et al*, 2012).

A dificuldade e o custo de operacionalização podem dificultar a implantação das metodologias de remoção ou redução de extrativos lipofílicos. Isso ratifica a necessidade de avaliar a composição química da madeira, principalmente o conteúdo de extrativos lipofílicos, a fim de reduzir problemas causados por depósitos de *pitch* (CRUZ *et al*, 2006).

1.3.7 Métodos analíticos para determinação de extrativos

Diante dos problemas causados pelos depósitos de *pitch*, o teor de extrativos lipofílicos tem sido considerado um parâmetro de qualidade na seleção da madeira para obtenção de polpa e papel (SILVÉRIO *et al*, 2007). Dessa forma, alguns métodos analíticos são usados para a determinação desses extrativos, que contempla desde a preparação das amostras de madeira até análise final dos constituintes presentes nos extrativos, por métodos de identificação (SJÖSTRÖN; ALÉN, 1998).

1.3.7.1 Preparo das amostras

O preparo das amostras de madeira é uma etapa determinante para atingir os objetivos esperados nas análises de extrativos. As amostras frescas de madeira podem ser congeladas para evitar a oxidação dos extrativos e, podem ser armazenadas a -20 até -24°C por semanas ou meses. Entretanto o material seco é preferível já que não é facilmente deteriorado (SJÖSTRÖN; ALÉN, 1998).

Nesse sentido, as amostras de madeira em cavacos devem ser submetidas à secagem em temperatura ambiente e, posteriormente, trituradas para obtenção de serragem com granulometria de 0,40 mm (40 mesh) (SJÖSTRÖN; ALÉN, 1998).

1.3.7.2 Métodos de extração

Na maioria dos casos, é necessário isolar os extrativos das amostras antes da análise. A extração de compostos em amostras de madeira é realizada através do aparelho extrator do tipo Soxhlet ou Soxtec (SJÖSTRÖN; ALÉN, 1998; TAPPI, 1997).

Diversos tipos de solventes ou misturas de solventes em diferentes proporções têm sido usados na extração de compostos em amostras de madeira, tais como etanol, etanol :

benzeno (1:2), etanol : tolueno (1:2), acetona, acetona : água (9:1) e diclorometano (SJÖSTRÖN; ALÉN, 1998).

O Comitê de Propriedades Químicas da Divisão de Processos e Qualidade de Produtos da Tappi, em sua norma T 204 cm-97 (1997) preconiza o uso de diferentes solventes para serem usados na determinação de extrativos em madeira e polpa celulósica conforme a finalidade da análise.

Acetona tem sido um dos solventes sugeridos por ser inerte, estável e não causar muitos prejuízos à saúde e ao ambiente. É um solvente eficaz para remoção dos extrativos totais, incluindo os extrativos lipofílicos e polares. O diclorometano, por sua vez, é um solvente também adotado. O seu uso é recomendado para análise de extrativos lipofílicos, tais como ceras, ésteres graxos, esteróis e hidrocarbonetos não voláteis (SJÖSTRÖN; ALÉN, 1998; TAPPI, 1997; SILVÉRIO *et al.*, 2006).

1.3.7.3 Análise dos extrativos

A análise dos extrativos pode ser realizada de três formas: por gravimetria, determinação dos grupos de compostos e análise individual dos constituintes. A determinação do teor de extrativos por gravimetria é uma metodologia comum usada no setor de controle de qualidade em indústrias de papel e celulose em que é verificado o teor de extrativos em relação à massa de amostra de madeira utilizada na extração (SJÖSTRÖN; ALÉN, 1998).

Já a determinação dos diferentes grupos de compostos (ácidos e ésteres graxos, esteróis, álcoois de cadeia longa e hidrocarbonetos), que pode ser precedida da análise individual dos constituintes, pode ser realizada através das seguintes técnicas: cromatografia em fase gasosa (CG), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), bem como espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF). (SJÖSTRÖN; ALÉN, 1998).

A análise individual dos constituintes presentes nos extrativos é usada em estudos mais detalhados sobre o efeito dos extrativos em processos industriais. A cromatografia em fase gasosa é a principal técnica empregada nesse tipo de análise e tem sido aplicada a análise de extrativos em amostras de madeira, águas e efluentes de processos industriais e depósitos de *pitch* (SJÖSTRÖN; ALÉN, 1998).

1.3.7.4 Análises de constituintes químicos por cromatografia em fase gasosa

A principal técnica de separação de constituintes em misturas complexas é a cromatografia em fase gasosa. A associação dessa técnica de separação à espectrometria de massas (CG-EM) constitui um método eficaz para identificação dos constituintes químicos presentes nos extrativos de madeira (SJÖSTRÖM; ALÉN, 1998).

A cromatografia em fase gasosa é usada na separação de substâncias voláteis ou volatilizáveis e termicamente estáveis. O princípio de separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias entre a fase estacionária (sólida ou líquida) e a fase móvel (gasosa) (COLLINS *et al*, 1997).

Nessa técnica cromatográfica, a amostra por meio de um sistema de injeção, é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas adequadas no local de injeção da amostra, bem como na coluna, promove a vaporização das substâncias, que conforme a suas propriedades e as propriedades da fase estacionária, são retidas por tempos determinados e chegam à saída da coluna em tempos diferentes. E por fim, com o uso do detector torna-se possível a detecção e quantificação dessas substâncias (COLLINS *et al*, 1997).

A cromatografia em fase gasosa tem sido eficiente na separação simultânea dos principais grupos dos extrativos lipofílicos como os ácidos e ésteres graxos, álcoois de cadeia longa, esteróis, entre outros, além de permitir determinações quantitativas. Por isso o método tem sido bastante utilizado para análises de extrativos em madeiras, polpas e efluentes da fábrica de papel (SILVÉRIO *et al*, 2008).

1.3.7.4.1 Derivatização

Os compostos presentes nos extratos de madeiras são pouco voláteis e, por isso, precisam de uma etapa prévia de derivatização. Essa técnica consiste em transformar as substâncias de interesse em um derivado, com características adequadas para serem analisadas por cromatografia em fase gasosa. É aplicável a substâncias de alta massa molar e/ou contendo grupos funcionais polares (COLLINS *et al*, 1997).

Um dos reagentes mais versáteis usados na derivatização é o trimetilsilil (TMS), sendo a trimetilsililação um método de derivatização muito utilizado. Nesse processo, ocorre a substituição dos hidrogênios lábeis de grupos funcionais protônicos pelo grupo trimetilsilil (TMS), com intuito de aumentar a detectabilidade dos compostos (COLLINS *et al*, 1997).

As classes dos compostos presentes nos extrativos (esteróis, álcoois de cadeia longa, ácidos e ésteres graxos) são analisadas por cromatografia em fase gasosa de forma eficaz e, a derivatização é necessária para medidas quantitativas seguras (SJÖSTRÖN; ALÉN, 1998).

1.3.7.5 Espectrometria de massas

A espectrometria de massas consiste em uma técnica analítica de identificação e quantificação, em que os compostos presentes na amostra são convertidos em íons, através do método de ionização, e são separados pela razão massa/carga. Os íons ou fragmentos são detectados e registrados num gráfico em que cada íon aparece como um pico com intensidade característica. Os íons são formados conforme o perfil de fragmentação de cada molécula e a análise desses fragmentos possibilita a identificação do composto (PÁVIA *et al*, 2010; SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2005).

O método de ionização mais empregado na geração de íons para a espectrometria de massas é por impacto de elétrons. Nesse método, as moléculas são bombardeadas na fase gás com elétrons de alta energia (70 eV), que removem um elétron da molécula para produzir um cátion-radical, conhecido como íon molecular. Como o potencial de ionização dos compostos orgânicos é inferior a 15 eV, a energia remanescente é dissipada pela quebra de ligações covalentes da estrutura química (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2005).

A fragmentação das moléculas, que envolve a quebra dessas ligações covalentes, é considerada uma etapa previsível, de forma que os fragmentos obtidos auxiliam no processo de elucidação estrutural (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2005).

Em geral, o espectrômetro de massas é acoplado a algum tipo de instrumento cromatográfico, como um cromatógrafo a gás (CG-EM). Para a análise de compostos com estrutura química conhecida, faz-se uma busca na biblioteca ou banco de dados de espectros de massas e a coincidência dos espectros, bem como o perfil de fragmentação contribuem para processo de identificação do composto (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2005).

1.3.7.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)

Além da cromatografia em fase gasosa, a identificação dos diferentes grupos de compostos presentes nos extrativos lipofílicos pode ser realizada através da espectroscopia na região do infravermelho (GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000). A técnica IV-TF é

importante para análise qualitativa e quantitativa de compostos, sendo muito utilizada nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações químicas (LOPES; FASCIO, 2004).

A região do infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e micro-ondas, sendo a porção de maior interesse para a análise de grupos funcionais de estruturas químicas, situada entre 4000 e 400 cm^{-1} (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2005).

As ligações presentes nas moléculas, quando absorvem radiação na região do infravermelho, são excitadas para atingir um estado de maior energia. Ou seja, a radiação absorvida nessa região faz com que os grupos de átomos vibrem com amplitude aumentada ao redor dessas ligações. Como a absorção dessa radiação é um processo quantizado, a frequência (energia) absorvida fornece evidências da presença de grupos funcionais na estrutura química (PÁVIA *et al*, 2010).

As absorções de energia referentes a cada tipo de ligação (N-H, C-H, O-H, C=O, C-O, C-C, C=C, entre outros) são, em geral, encontradas em pequenas regiões do espectro do infravermelho e cada faixa de absorção pode ser definida para cada tipo de ligação. Por exemplo, qualquer absorção na faixa $3000 \pm 150\text{ cm}^{-1}$ pode indicar à presença da ligação C-H na molécula ou uma absorção na faixa $1715 \pm 100\text{ cm}^{-1}$, normalmente se deve à presença grupo carbonila (C=O) na molécula. (PÁVIA *et al*, 2010).

A espectroscopia na região do infravermelho permite a análise qualitativa e quantitativa de compostos, principalmente, através da identificação de grupos funcionais. Dessa forma, é possível constatar a presença de álcoois de cadeia longa, ácidos, ésteres graxos, entre outras classes de compostos em amostras de extrativos por meio deste método.

1.4 Referências

- BAJPAI, Pratima. Biodepitching. In: BAJPAI, Pratima (Ed.). **Biotechnology for Pulp and Paper Processing**. Boston, MA: Springer US, 2012, p. 33–55. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-1409-4_5>. Acesso em: 10 set. 2019.
- BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; CRUZ, M. P.; Composição química de extrativos lipofílicos e polares de madeira de *Eucalyptus grandis*. **Science & Engineering Journal**, v.15, n.2, p.13-20, 2005.
- BENOUADAH, Nacera; PRANOVICH, Andrey; ALIOUCHE, Djamel; *et al.* Analysis of extractives from *Pinus halepensis* and *Eucalyptus camaldulensis* as predominant trees in Algeria. **Holzforschung**, v. 72, n. 2, p. 97–104, 2018.
- BOLAND, D. J.; BROOKER, M. I. H.; CHIPPENDALE, G. M.; HALL, N.; HYLAND, B. P. M.; JOHNSTON, R. D.; KLEINING, D. A.; TURNER, J. D. **Forest trees of Australia**. Melbourne: Thomas Nelson: CSIRO, 1984.
- BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. Huntington, N.Y: R. E. Krieger Pub. Co, 1975.
- CHEN, C., DUAN, C., LI, J., LIU, Y., MA, X., ZHENG, L., STAVIK, J., e NI, Y. **Cellulose (dissolving pulp) manufacturing processes and properties: A mini-review**. *BioResources*. v.11, n.2, p.5553-5564, 2016.
- COLLINS, C.H *et al.* **Introdução a métodos cromatográficos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 1997.
- CRUZ, Mariluze P.; BARBOSA, Luiz C. A.; MALTHA, Célia R. A.; *et al.* Caracterização química do “pitch” em indústria de celulose e papel de *Eucalyptus*. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 459–466, 2006.
- DEL RÍO, José C; GUTIÉRREZ, Ana; GONZÁLEZ-VILA, Francisco J; *et al.* Characterization of organic deposits produced in the kraft pulping of *Eucalyptus globulus* wood. **Journal of Chromatography A**, v. 823, n. 1–2, p. 457–465, 1998.
- DORADO J, VAN BEEK TA, CLAASSEN FW, SIERRA-ALVAREZ R. Degradation of lipophilic wood extractive constituents in *Pinus sylvestris* by the white-rot fungi *Bjerkandera* sp. and *Trametes versicolor*. **Wood Sci Technol**. v.35, p.117–125, 2001.
- FARRELL RL, HATA K, WALL MB. Solving pitch problems in pulp and paper processes by the use of enzymes or fungi. **Adv Biochem Eng Biotechnol**. v.57, p.198–212, 1997.
- FOELKEL, C. Os eucaliptos e as leguminosas: *Acacia mearnsii*. **Online Book & Newsletter**, 2008.
- GRASEL, F. S.; MARCELO, M. C. A.; FERRÃO, M. F. Development of an inexpensive, practical and non-destructive methodology based on digital images from a scanner for the classification of commercial tannins from *Acacia mearnsii*. **Analytical Methods**, v. 9, n. 26, p. 3977–3982, 2017.

GRIFFIN, A. R.; MIDGLEY, S. J.; BUSH, D.; *et al.* Global uses of Australian acacias - recent trends and future prospects: Global dissemination of Australian acacias. **Diversity and Distributions**, v. 17, n. 5, p. 837–847, 2011.

GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H.. **Forest products chemistry**. OyHelsinki: Fapet Oy, 2000, Book 3, 350 p.

GUTIÉRREZ, A. *et al.* The biotechnological control of pitch in paper pulp manufacturing. **Trends in Biotechnology**, v. 19, n. 9, p. 340–348, 2001.

GUTIÉRREZ, Ana; DEL RÍO, José C.; MARTÍNEZ, Angel T. Microbial and enzymatic control of pitch in the pulp and paper industry. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 82, n. 6, p. 1005–1018, 2009.

HIGA, R. C. V.; WREGGE, M. S.; MOCHIUTTI, S.; MORA, A. L.; HIGA, A. R.; SIMON, A. A. Acácia Negra. In: Monteiro, J. E. B. A. (Org.). **Agrometeorologia dos cultivos: o fator meteorológico na produção agrícola**. Brasília, 2009, p. 313-319.

IBÁ - Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório 2017**. Brasília, 2017.

KILULYA, Kessy F.; MSAGATI, Titus A.M.; MAMBA, Bhekie B.; *et al.* Effect of site, species and tree size on the quantitative variation of lipophilic extractives in Eucalyptus woods used for pulping in South Africa. **Industrial Crops and Products**, v. 56, p. 166–174, 2014.

LOPES, Wilson Araújo; FASCIO, Miguel. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.

MARINHO, Nelson Potenciano; KLOCK, Umberto; LENGOWSKI, Elaine Cristina; *et al.* Características da Polpa kraft Extraída da Espécie Acácia-negra na Produção de Papel. **Floresta e Ambiente**, v. 24, n. 0, 2017.

MARTINEZ, D.T. **Seleção genética de *Acacia mearnsii* de wild. (acácia-negra) visando o aumento da qualidade e produtividade de madeira e tanino no Rio Grande do Sul**. 100f, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal). Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

MARQUES, Gisela; MOLINA, Setefilla; BABOT, Esteban D.; *et al.* Exploring the potential of fungal manganese-containing lipoxygenase for pitch control and pulp delignification. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1338–1343, 2011.

MARQUES, Marta Inez Medeiros. Considerações sobre a expansão da indústria de papel e celulose no Brasil a partir do caso da Suzano Papel e Celulose. **GEOgraphia**, v. 17, n. 35, p. 120, 2015.

MOREIRA, E.L.; FAZION, H.; RIBEIRO, E.S. Variação Dos Teores De Extrativos De Três Espécies Florestais. **Biodiversidade**, v.15, p.163-172, 2016.

MOULIN, Jordão Cabral; ARANTES, Marina Donária Chaves; VIDAURRE, Graziela Baptista; *et al.* EFEITO DO ESPAÇAMENTO, DA IDADE E DA IRRIGAÇÃO NOS COMPONENTES QUÍMICOS DA MADEIRA DE EUCALIPTO. **Revista Árvore**, v. 39, n. 1, p. 199–208, 2015.

MUNERI, A. Kraft Pulping Properties of *Acacia mearnsii* and *Eucalyptus grandis* Grown in Zimbabwe. **The Southern African Forestry Journal**. v. 179, n. 1, p. 13–19, 1997.

PAVIA, Donald L; LAMPMAN, Gary M; KRIZ, George S; *et al.* **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 2010.

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

RAMNATH, L; SITHOLE, B.; GOVINDEN, R. The Effects of Wood Storage on the Chemical Composition and Indigenous Microflora of Eucalyptus species Used in the Pulping Industry. **BioResources**, v.13, n.1, p. 86-103, 2018.

SANTOS, António; ANJOS, Ofélia e SIMOES, Rogério. Avaliação da Qualidade do Papel Produzido com Fibra de *Acacia* spp. **Silva Lusitana**. 2005, vol.13, n.2, p.249-266, 2005

SEGURA, T. E. S.; ZANÃO M.; DA SILVA, F.G. Jr. (2010) Potencial da Madeira de acácia para a produção de polpa celulósica Kraft. *XXI Encontro Nacional da TECNICELPA / VI CIADICYP*, Lisboa.

SEGURA, T. E. S. Avaliação das madeiras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* para produção de celulose Kraft pelos processos convencional e lo-solids. 100f. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências). Programa de Pós Graduação em Recursos Florestais. Universidade de São Paulo.

SJOSTROM, E.; ALEN, R.; **Analytical Methods in Wood Chemistry, pulping and paperking**. Springer: Berlin, Germany, 1998.

SANTOS, C. P.; NUNES, I.; EDUARDO, J.; MOREIRA, B.; BRASILEIRO, B. Papel: como se fabrica. **Química Nova na Escola**. v.14, n.1. 2001.

SANTOS, A. F. DOS; LUZ, E. D. M. N. A gomose da acácia-negra no Brasil. **Summa Phytopathologica**, v.33, n.2, p.113-118, 2007.

SANTOS, Sónia A.O.; VILELA, Carla; DOMINGUES, Rui M.A.; *et al.* Secondary metabolites from *Eucalyptus grandis* wood cultivated in Portugal, Brazil and South Africa. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 357–364, 2017.

SILVA, José de Castro; MATOS, Jorge Luis Monteiro de; OLIVEIRA, José Tarcísio da SILVA; *et al.* Influência da idade e da posição ao longo do tronco na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 455–460, 2005.

SILVA, Fernanda Santos; RODRIGUES, Marina Oliveira; DE OLIVEIRA, Rubens Chaves. APLICAÇÃO DE AEROGÉIS PARA REMOÇÃO DE PITCH NA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 3, p. 573–583, 2017.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.; **Identificação espectrométrica dos compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 2002, 460p.

SILVÉRIO, F. O., BARBOSA, L. C. A., GOMIDE, J. L., REIS, F. P., E PILÓ-VELOSO, D. Metodologia de Extração e Determinação do Teor de Extrativos em Madeiras de Eucalipto. **R. Árvore**, v. 62, n.6, p.1009-1016, 2006.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; GOMIDE, J. L.; REIS, F. P., E PILÓ-VELOSO; D., MALTHA, C.R.A.; SILVESTRE, A.J.D., Characterization of lipophilic wood extractives from clones of *Eucalyptus urograndis* cultivate in Brazil. **Bioresources**, v.2, n.2, p.157-168. 2007.

SILVÉRIO, Flaviano O.; BARBOSA, Luiz C.A.; MALTHA, Célia R.A.; *et al.* Effect of storage time on the composition and content of wood extractives in Eucalyptus cultivated in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 4878–4886, 2008.

STACK, Karen; LEE, Roland; RICHARDSON, Desmond; *et al.* Complex formation and stability of colloidal wood resin pitch suspensions with hemicellulose polymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 441, p. 101–108, 2014.

SUYENAGA, E.S. *et al.* Acácia-negra: potenciais usos de reaproveitamento. **Conhecimento online**, v. 1, p. 2-7, 2015.

TAPPI T 264 cm-97. Preparation of wood for chemical analysis. Atlanta: Tappi Press, 1997.

TEIXEIRA, M. B. D.; OLIVEIRA, R. A.; GATTI, T. H.; SUAREZ, P. A. Z. O Papel: Uma Breve Revisão Histórica, Descrição da Tecnologia Industrial de Produção e Experimentos para Obtenção de Folhas Artesanais. **Revista virtual de química**, v.9 , n.3, p. 1364-1380, 2017.

VIRK, Antar Puneet; SHARMA, Prince; CAPALASH, Neena. Use of laccase in pulp and paper industry. **Biotechnology Progress**, v. 28, n. 1, p. 21–32, 2012.

ZHANG, H. *et al.* Effect of Microwave-Involved ClO₂ Bleaching on the Characteristics of Lipophilic Extractives of Bleached *Eucalyptus globulus* Pulps. **BioResources**. v.12, n.4, p.7756-7773, 2017.

Capítulo 2- Caracterização da composição química de extrativos lipofílicos da madeira de *Acacia mearnsii*

Resumo

A caracterização dos compostos presentes nos extrativos da madeira de *Acacia mearnsii* foi realizada pela primeira vez neste estudo. Essa espécie é cultivada no Brasil e a madeira obtida tem sido usada para complementar a matéria-prima na indústria de papel e celulose. Nesse estudo, foi realizada a extração usando a acetona e diclorometano, com obtenção de 1,68% e 0,68% de extrativos, respectivamente. Os extrativos foram derivatizados e analisados por cromatografia em fase gasosa antes e após a hidrólise alcalina. Pode-se observar nos resultados que 57 compostos foram detectados nos extrativos lipofílicos, e esses são constituídos principalmente por ácidos graxos ($\sim 32,8 \text{ mg kg}^{-1}$) e esteróis ($26,9 \text{ mg kg}^{-1}$). Essas classes químicas são comumente encontradas em depósitos de *pitch* em indústrias de celulose. Nesse sentido, os resultados obtidos podem ser utilizados pelas indústrias para auxiliar no processo acerca de estratégias de controle de formação de *pitch* durante a obtenção de celulose e, além disso, representa um avanço importante com relação à caracterização da madeira de *A. mearnsii*.

Palavras-chave: acácia-negra, mimosa, *pitch*, extrativos de madeira

Abstract

The chemical composition of *Acacia mearnsii* wood extract is described in this paper for the first time. This wood is cultivated in Brazil and has been used to complement the demand for hardwood in the pulp industry. In this study, we performed extractions with acetone (total extracts) and dichloromethane (lipophilic extracts responsible for the pitch formation), with the obtained percentages being 1.68 and 0.68%, respectively. The lipophilic extracts were derivatized and analyzed by FTIR and GC-MS before and after alkaline hydrolysis. The results showed that 57 compounds were detected in the lipophilic extracts and these are mainly constituted by fatty acids $\sim 32.8 \text{ mg kg}^{-1}$ and sterols 26.9 mg kg^{-1} . These chemical classes have always been present in pitch deposits in the pulp industry. Therefore, these results may be used by pulp mills to establish strategies for pitch control and represent an important advance in the knowledge of *A. mearnsii*.

Keywords: Black wattle, mimosa, pitch, wood extract.

2.1 Introdução

A *Acacia mearnsii*, popularmente conhecida como acácia-negra ou mimosa, é uma árvore de médio porte pertencente à família *Fabaceae* (Leguminosae), nativa do sudeste da Austrália, sendo a única espécie de *Acacia* comercialmente cultivada em escala internacional, por apresentar alta produtividade e rápida adaptação em diferentes condições ambientais (SEARLE, 1991; MENEZES *et al*, 2014; CHAN *et al*, 2015; GRASEL *et al* 2019).

A espécie foi introduzida em vários países do mundo na segunda metade do século XIX, principalmente como fonte de combustível, sendo isso o marco inicial da *Acacia*. Por constituir uma fonte rica em taninos, as primeiras exportações de *Acacia mearnsii* provenientes de plantações da África do Sul propiciaram o interesse internacional pela espécie (CHAN *et al*, 2015).

Em geral, a madeira de *A. mearnsii* apresenta alta densidade e baixo teor de lignina quando comparados aos de outras espécies, o que proporciona alto rendimento da polpa, além disso, a polpa celulósica é facilmente deslignificada e branqueada (MUNERI, 1997; SANTOS *et al* 2005). Essas características apresentam vantagens na obtenção da polpa, bem como durante o seu transporte e armazenamento (CHAN *et al*, 2015).

Atualmente, o cultivo de *A. mearnsii* ocorre principalmente na África do Sul e no Brasil, constituindo os dois principais produtores dessa espécie no mundo (GRIFFIN *et al*, 2011; CHEN *et al*, 2016; GRASEL *et al*, 2017). A produção obtida desses dois países tem sido exportada para o Japão e, mais recentemente para a China, para uso no processo de polpação *kraft* e obtenção de polpa *kraft* branqueada (CHAN *et al*, 2015).

Um dos problemas que ocorrem frequentemente em indústrias de produção de polpa e papel é causado pela presença de extrativos lipofílicos da madeira, também conhecido como resina ou *pitch* (DEL RÍO *et al*, 1998; SILVÉRIO *et al*, 2007; SILVÉRIO *et al*, 2008; CRUZ *et al*, 2006).

Embora o teor de extrativos lipofílicos encontra-se na faixa de 2 a 4 % da massa de madeira seca, a remoção total desses compostos nem sempre é alcançada com sucesso nas condições de obtenção da polpa de celulose (DEL RÍO *et al*, 1999; SILVÉRIO *et al*, 2011). Por isso, a menor quantidade possível desses constituintes remanescentes na etapa de polpação é altamente desejável para minimizar problemas causados pela presença de

extrativos nas etapas de branqueamento e processamento da polpa (DORADO *et al*, 2000; MARTINEZ *et al* 2000; CRUZ *et al*, 2006).

Os extrativos são liberados durante os processos de peneiração e refinamento da polpa e tendem a acumular-se como uma suspensão coloidal insolúvel de coloração escura. Essas partículas causam incrustações na indústria de papel e celulose, provocando queda na produção, aumento nos custos de manutenção dos equipamentos e aumento significativo de imperfeições no produto final, gerando redução da qualidade do produto (LIPOWSKI, 1971; RAMNATH *et al*, 2018).

Tradicionalmente, as indústrias buscam reduzir os problemas de *pitch* através da prevenção da sua formação durante a produção do papel e processos de polpação, através do uso de agentes de controle de *pitch*, como por exemplo, talco, sequestrantes químicos, agentes dispersantes ou tensoativos, durante operações de lavagem, peneiração e branqueamento da polpa (LIPOWSKI, 1971, BAJPAI, 2012).

Dessa forma, o conhecimento sobre a concentração e composição química desses extrativos lipofílicos poderá auxiliar as indústrias a buscar estratégias de prevenção e controle da deposição de *pitch* durante o branqueamento da polpa. Além disso, nenhuma pesquisa foi realizada sobre a composição química dos extrativos lipofílicos dessa importante espécie proveniente de plantações do Brasil. Dentro desse contexto, o objetivo do trabalho foi caracterizar a composição química dos extrativos lipofílicos de madeira de *A. mearnsii* de quatro anos, cultivada no Brasil, por meio de análises por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF).

2.2 Metodologia

2.2.1 Amostras

Amostras de madeira de *Acacia mearnsii*, de quatro anos de idade, foram provenientes de plantios comerciais da empresa TANAC S.A. O material utilizado foi livre de casca, cortado em pedaços e seco à temperatura ambiente por 5 dias. A madeira foi moída e peneirada através de uma peneira de 1 mm em aparelho de peneiramento vibratório e frações de 40 a 60 mesh foram usadas para análise química, de acordo com os procedimentos experimentais descritos no processo padrão Tappi (T 264 cm-97). O fluxograma referente aos procedimentos descritos a seguir pode ser visto no Apêndice A (pág. 74)

2.2.2 Extração

As amostras de madeira em pó (8,00 g) foram submetidas à extração com acetona por 6 h usando aparelho Soxhlet, seguindo o procedimento padrão Tappi adaptado (T 264 cm-97). Em seguida, o solvente foi removido sob pressão reduzida em evaporador rotatório e as frações obtidas foram pesadas. Todas as extrações foram realizadas em triplicata e os rendimentos de extração foram expressos em porcentagens em relação à massa de madeira seca.

O mesmo procedimento foi realizado para obtenção dos extrativos lipofílicos, usando o diclorometano como solvente. Os extrativos lipofílicos foram submetidos à derivatização para posterior análise por CG-EM, antes e após hidrólise alcalina. Os extrativos lipofílicos, antes e após hidrólise, foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho.

2.2.3 Hidrólise Alcalina

Uma alíquota de 20,00 mg do extrativo lipofílico foi adicionada em balão de fundo redondo de 10 mL, seguido de 1,8 mL de solução aquosa de KOH a 3 mol L⁻¹ e 0,2 mL de metanol. A mistura foi refluxada por uma hora. Posteriormente, foi resfriada até temperatura ambiente, acidificada com solução aquosa de HCl a 3 mol L⁻¹ até atingir pH~2 e, em seguida, extraída com diclorometano (3 x 2 mL). Os extratos orgânicos combinados foram secos com MgSO₄ anidro. Após filtração, o solvente foi completamente removido sob pressão reduzida em evaporador rotatório (GUTIÉRREZ *et al*, 1999). A fração aquosa foi também seca sob pressão reduzida em evaporador rotativo. O resíduo obtido foi derivatizado e analisado por CG-EM e IV.

2.2.4 Derivatização

Aliquotas de 3,00 mg dos extrativos, hidrolisados e não hidrolisados, foram dissolvidas em *vial* com 60 µL de piridina e 100 µL de BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamida) contendo 1% de clorotrimetilsilano. A mistura reacional foi aquecida a 70 °C por 30 min. Posteriormente, a amostra foi resfriada antes de ser submetida à análise por CG-EM. Este processo foi repetido com o resíduo da fase aquosa obtido após hidrólise.

2.2.5 Análise por CG-EM

As análises por CG-EM foram realizadas em cromatógrafo a gás, da Agilent Technologies (GC 7890A), acoplado ao espectrômetro de massas da Agilent Technologies (MS5975C). Uma coluna capilar DB5-MS (Agilent Technologies) foi empregada, com fase estacionária de sílica fundida composta de 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*, 2007a).

O Hélio (99,9999% de pureza) foi usado como gás de arraste na vazão de 1 mL min^{-1} . O injetor operou no modo *split* com razão de 1:10 e volume de injeção de 1 μL . As condições cromatográficas foram as seguintes: temperatura do injetor de 290 $^{\circ}\text{C}$, temperatura inicial do forno foi 80 $^{\circ}\text{C}$ por 5 min, taxa de aumento de temperatura de 4 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e temperatura final de 285 $^{\circ}\text{C}$ por 40 min. A temperatura do detector e da interface do sistema CG-EM foi de 290 $^{\circ}\text{C}$. O método de ionização usado no detector foi por impacto de elétrons (70 eV) e analisador de massas do tipo quadrupolo, operando com faixa de varredura de 30-600 Da. A identificação dos componentes dos extrativos foi realizada através da comparação dos resultados com o banco de dados de espectros de massas (NIST 2.0), com dados da literatura e padrões de injeção quando necessário (SILVÉRIO *et al*, 2007a).

Para a análise semiquantitativa, o CG-EM foi calibrado com compostos de referência puros, representando os principais componentes encontrados nos extrativos de madeira. Os reagentes com 97-99% de pureza, obtidos da Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, USA) foram: ácido hexadecanoico, dodecan-1-ol, ácido *trans*-ferúlico, e β -Sitosterol. A calibração foi referente ao ácido hexadecanoico e ao tetracosano (99% de pureza obtido da Sigma-Aldrich, EUA), sendo utilizados como padrões internos, de concentração 0,2081 mg mL^{-1} . Os fatores de resposta necessários para obter a quantificação correta das áreas dos picos foram calculados através da média de cinco análises de CG-EM com a concentração de 0,2081 mg mL^{-1} do composto padrão, após a derivatização com BSTFA (SILVÉRIO *et al*, 2007a).

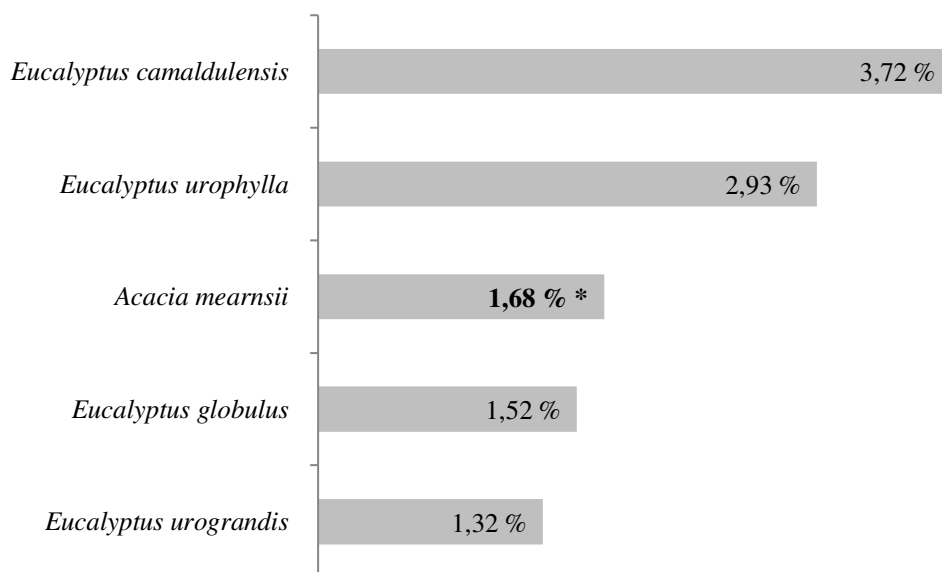
2.2.6 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Os extrativos lipofílicos, antes e após a hidrólise, foram submetidos à espectroscopia na região do infravermelho em um espectrômetro Agilent Technologies 640 e registrado na região de 4000 a 500 cm^{-1} em reflexão total atenuada (ATR). Oito acumulações foram realizadas com resolução de 4 cm^{-1} em todos os casos.

2. 3 Resultados e Discussão

O teor total de extrativos solúveis em acetona da madeira de *A. mearnsii* foi de $1,68 \pm 0,01\%$ (m/m). Este valor é muito inferior aos valores encontrados para *E. camaldulensis* e *E. urophylla*, sendo ligeiramente superior a *E. urograndis* e *E. globulus*, como mostrado na Figura 2.1 (GUTIÉRREZ *et al*, 1999; SILVÉRIO *et al*, 2007).

Figura 2.1. Comparação dos teores de extrativos solúveis em acetona determinados em outros estudos com o teor de extrativos de *A. mearnsii**.

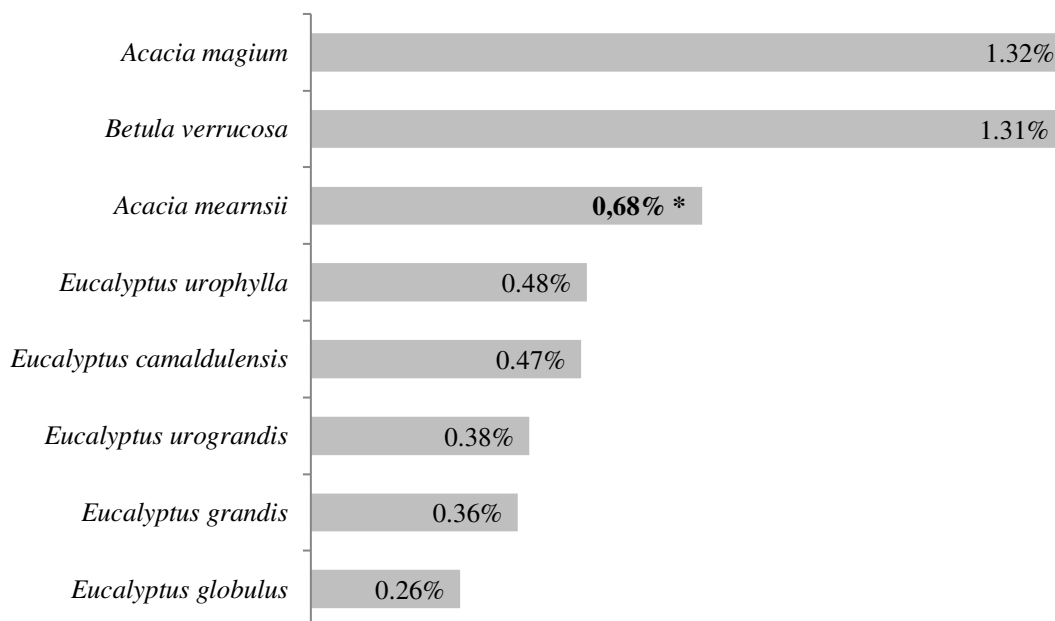


Fonte dos dados: GUTIÉRREZ *et al*, 1999; SILVÉRIO *et al*, 2007.

As indústrias de papel e celulose usam esse valor quando procedimentos operacionais são necessários para estabelecer o controle de formação de *pitch* no processo de polpação. Todavia, esse valor não corresponde necessariamente ao alto teor de extrativos lipofílicos, já que a acetona pode extrair compostos polares como carboidratos, compostos aromáticos, entre outros (BARBOSA *et al*, 2005). Em geral, os compostos polares não estão associados à formação de depósitos de *pitch* (SJOSTROM, ALEN, 1998). Portanto, as empresas usam o conteúdo de extrativos solúveis em diclorometano porque esse solvente remove, predominantemente, compostos apolares. Estes componentes possuem relação direta com a formação de depósitos de *pitch* (GUTIÉRREZ, DEL RÍO, 2005).

A porcentagem dos extrativos lipofílicos solúveis em diclorometano da madeira de *A. mearnsii* foi $0,68 \pm 0,01\%$ (m/m). Esse teor foi comparado com valores encontrados em outros estudos, como mostra a Figura 2.2.

Figura 2.2. Comparação dos teores de extrativos solúveis em diclorometano determinados em outros estudos com o teor de extrativos de *A. mearnsii* *.



Fonte dos dados: GUTIÉRREZ *et al*, 1998; GUTIÉRREZ *et al*, 1999; FREIRE *et al*, 2002; FREIRE *et al*, 2006, SILVÉRIO *et al*, 2007.

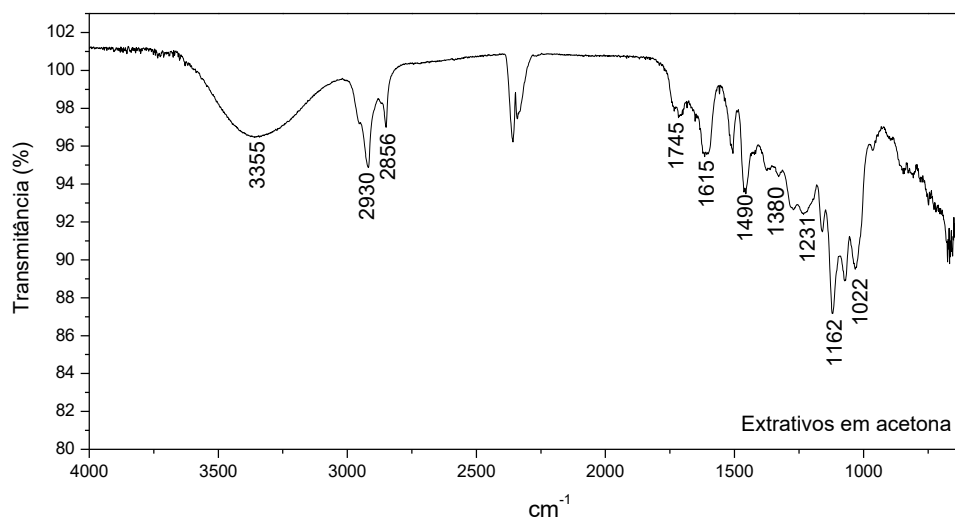
Pode-se observar que o teor da *A. mearnsii* foi inferior aos valores encontrados para *Betula verrucosa* e *A. mangium* e superiores aos valores encontrados para *E. camaldulensis*, *E. urograndis*, e *E. urophylla* (FREIRE *et al*, 2006, SILVÉRIO *et al*, 2007). Outros estudos mostraram que espécies de *E. globulus* e *E. grandis* apresentaram resultados ligeiramente inferiores (GUTIÉRREZ *et al*, 1998; GUTIÉRREZ *et al*, 1999; FREIRE *et al*, 2002). Os extrativos lipofílicos podem gerar depósitos de *pitch* na indústria de papel e celulose, portanto madeira com níveis mais baixos de extrativos lipofílicos pode promover menos episódios de *pitch* nessas indústrias.

Embora os resultados encontrados para a *A. mearnsii* sejam ligeiramente superiores aos encontrados para a madeira de eucalipto, deve-se considerar que o tempo de armazenamento, o melhoramento genético, as condições geográficas e climáticas influenciam diretamente no teor dos extrativos (DORADO *et al*, 2000; RAMNATH *et al*, 2018). Em um estudo realizado com a madeira de eucalipto, os autores mostraram que o tempo de armazenamento de 180 dias pode reduzir até 70% de extrativos lipofílicos devido à decomposição biológica e exposição ao intemperismo (SILVÉRIO *et al*, 2008). Neste estudo, consideramos que os extrativos lipofílicos de *A. mearnsii* foram analisados a partir do material seco, sem período de estocagem.

2.3.1 Análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os extrativos solúveis em acetona são predominantemente formados por compostos polares, portanto os espectros no IV apresentam sinais predominantemente referentes a compostos polares, como se pode observar na Figura 2.3.

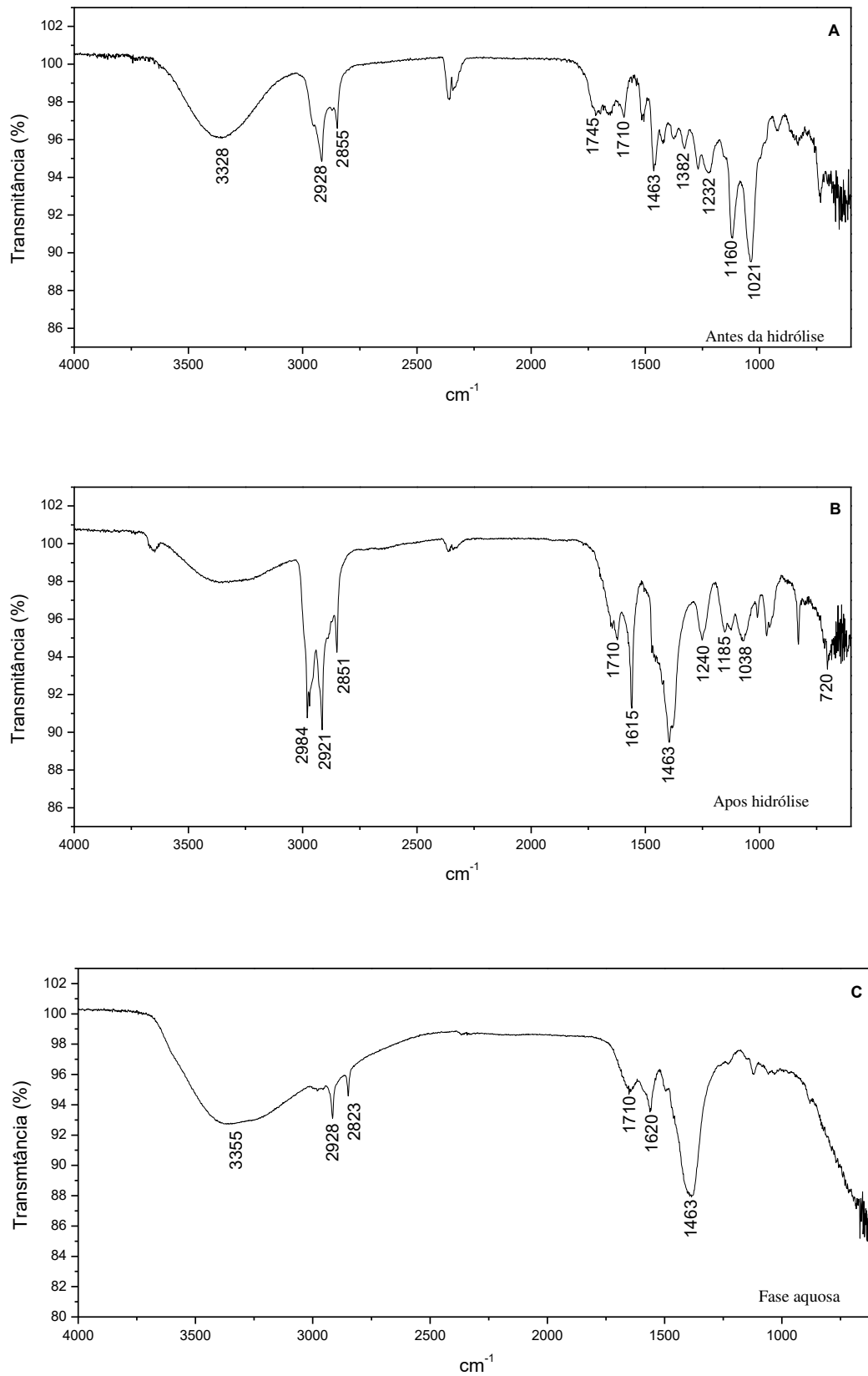
Figura 2.3. Espectro na região do infravermelho dos extrativos solúveis em acetona de madeira de *A. mearnsii*.



Realizou-se a caracterização detalhada dos extrativos solúveis em diclorometano por espectroscopia na região do infravermelho, pois estes estão diretamente relacionados à formação de *pitch*.

Os espectros no IV referentes às amostras de extrativos, antes e após a hidrólise, estão apresentados na Figura 2.4, bem como o espectro referente ao resíduo da fase aquosa após hidrólise.

Figura 2.4. Espectros no infravermelho dos extrativos solúveis em diclorometano, da madeira de *A. mearnsii* (a) antes e (b) após hidrólise, e (c) do resíduo da fase aquosa após hidrólise.



Ambos os espectros (Figura 2.4a, b e c) mostram bandas de absorção na região de 2984 a 2823 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento de ligação C-H de carbono sp^3 , que pertencem a grupos CH, CH_2 e CH_3 comuns em várias classes de compostos alifáticos tais como ésteres graxos, ácidos graxos livres e álcoois de cadeia longa (CRUZ *et al*, 2006; SILVÉRIO *et al*, 2006).

A absorção na região de 1745-1710 cm^{-1} representa estiramento de ligação C=O de compostos carbonílicos, como pode ser observado na Figura 2.4a, sendo comum em ácidos graxos livres, aldeídos e ésteres graxos (SILVÉRIO *et al*, 2006). Uma banda de absorção nos espectros dos extrativos após a hidrólise e nos resíduos de fase aquosa (Figura 2.4b e c) em 1710 cm^{-1} indica a presença de ácidos graxos livres (CRUZ *et al*, 2006; SILVÉRIO *et al*, 2006). A banda de absorção em 1745 cm^{-1} , característica de estiramento da ligação C=O de éster não foi detectada, porque os ésteres graxos foram totalmente hidrolisados, indicando a eficiência da hidrólise para esta classe de compostos.

Absorção em 1463 cm^{-1} pode ser observada em ambos os espectros e corresponde à banda de deformação angular simétrica (CH_2) e assimétrica (CH_3) no plano. A banda em 1382 cm^{-1} na Figura 2.4a pode ser atribuída à deformação angular simétrica no plano (CH_3). Nessa figura, as bandas em 1232, 1160 e 1021 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento de ligação C-O de ésteres, de modo que aparecem apenas no espectro da Figura 2.4a.

No espectro dos extrativos submetidos à hidrólise (Figura 2.4b) as bandas em 1240, 1185 e 1038 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento de ligação C-O presente em ácidos graxos livres. Nesse espectro, pode ser observado uma banda de absorção em 720 cm^{-1} , correspondendo à deformação angular no plano, característica de compostos com grupos $[\text{CH}_2]_n$, com $n \geq 4$ (SILVÉRIO *et al*, 2006).

A presença da banda referente ao estiramento de ligação O-H entre 3400-2500 cm^{-1} indica a presença de ácidos graxos livres, álcoois graxos e esteróis (CRUZ *et al*, 2006; SILVÉRIO *et al*, 2006). A banda de absorção é mais larga na Figura 2.4b e 2.2c do que na Figura 2.4a, provavelmente devido à presença de mais grupos O-H de ácidos e de álcoois, gerados após a hidrólise.

Em geral, os espectros na região do infravermelho confirmam a presença de ácidos graxos livres, aldeídos e ésteres graxos nos extrativos antes da hidrólise (Figura 2.4a). A Figura 2.4b e 2.2c confirmam a ausência de ésteres graxos e a presença de ácidos graxos livres e álcoois de cadeia longa, bem como uma pequena porcentagem de extrativos lipofílicos no resíduo da fase aquosa (Figura 2.4c).

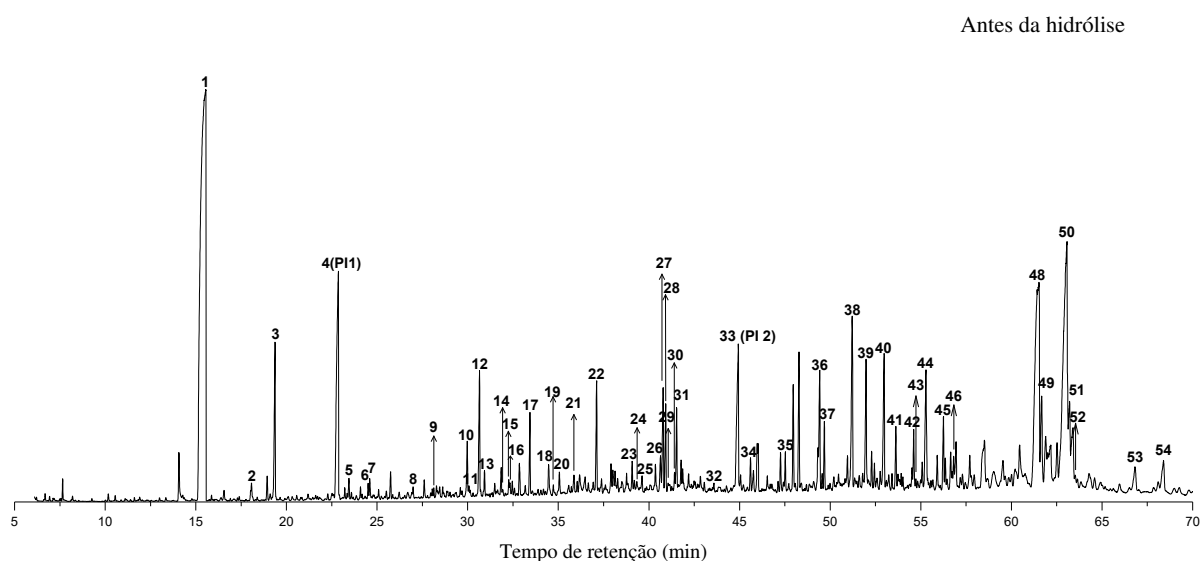
Atualmente, a produção de celulose comercial é baseada principalmente em processos alcalinos. A polpação *Kraft* é o processo mais amplamente utilizado para obtenção de polpa química, em que os cavacos de madeira são tratados com solução alcalina em temperaturas acima de 150 °C. Dessa forma, a identificação dos extrativos lipofílicos após a hidrólise é importante, pois os principais processos de dissolução da polpa, usados atualmente, são extremamente favoráveis à formação desses extrativos (SCHIMLECK *et al*, 2004, RIBEIRO *et al*, 2018, ZANÃO *et al*, 2019).

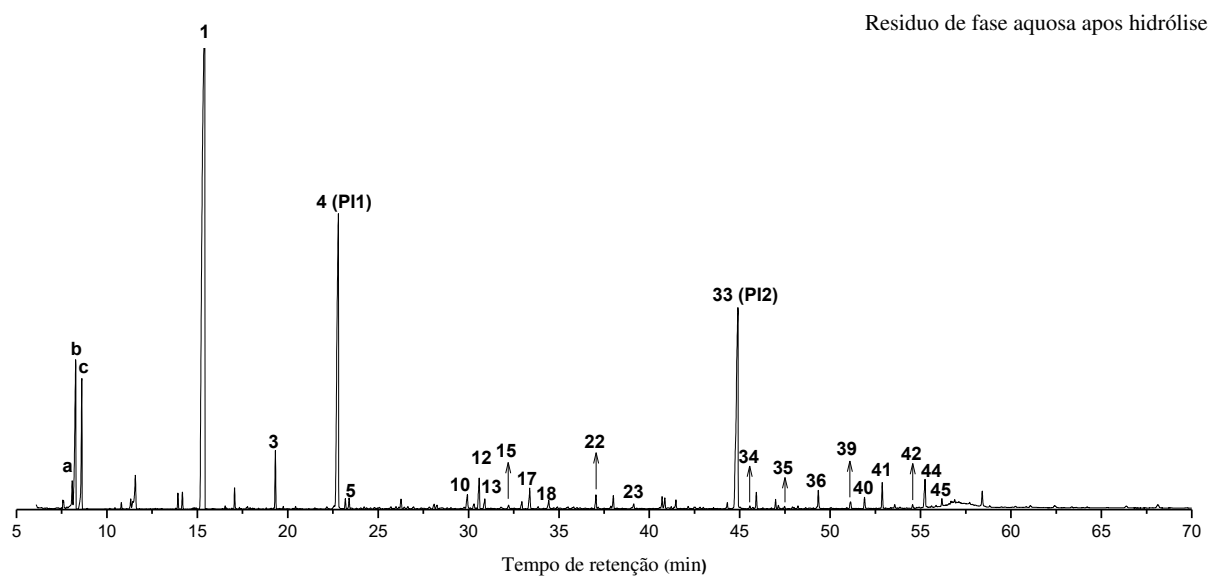
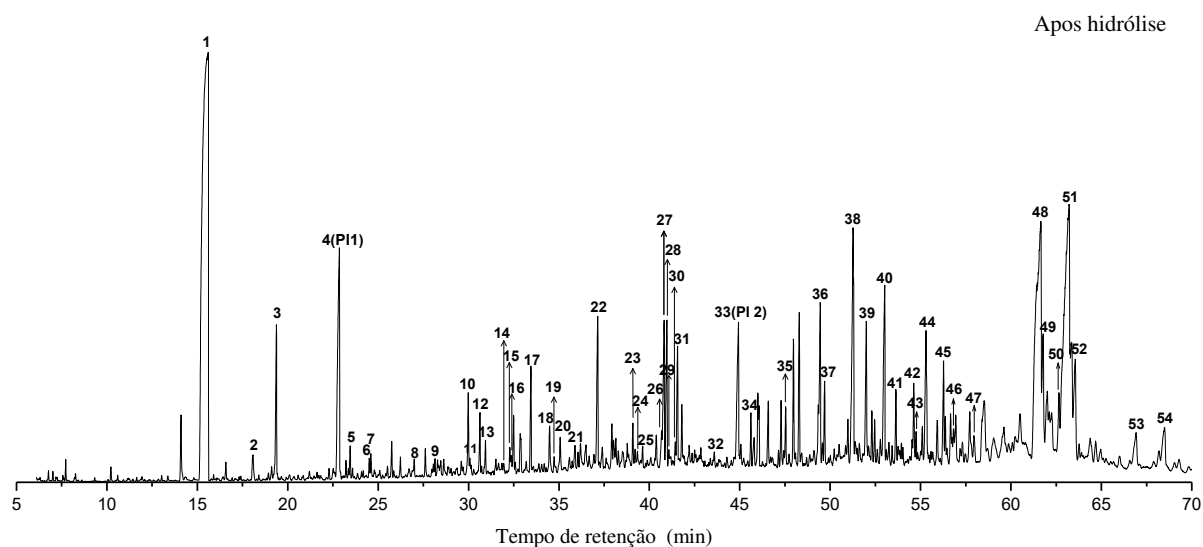
Os extrativos, antes e após da hidrólise, bem como os resíduos da fase aquosa foram analisados por CG-EM para determinar a composição química detalhada de cada extrativo.

2.3.2 Análise por CG-EM

A Figura 2.5 apresenta o cromatograma típico de íons totais obtidos através da análise de extrativos lipofílicos da madeira de *A. mearnsii*, antes e após a hidrólise. O resíduo de fase aquosa também foi analisado devido à presença de compostos polares, tais como ácidos e álcoois graxos de cadeia curta.

Figura 2.5. Cromatograma de íons totais de extrativos lipofílicos derivatizados de *A. mearnsii* antes e após a hidrólise, e do resíduo de fase aquosa após a hidrólise. PI1 e PI2 são padrões internos. As letras a, b e c são compostos encontrados apenas no resíduo de fase aquosa após hidrólise.





Uma lista dos compostos identificados e sua quantificação estão apresentados na Tabela 2.1, em que 57 compostos foram detectados nos cromatogramas analisados. Os componentes identificados no resíduo da fase aquosa também estão apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Componentes (mg de composto / kg de madeira seca) identificados nos extrativos lipofílicos da madeira de *A. mearnsii* antes e após a hidrólise e no resíduo da fase aquosa após a hidrólise.

Pico	TR	Identificação	Hidrólise				Fase aquosa	
			Antes		Após		Após Hidrólise	
			mg kg ⁻¹	DP	mg kg ⁻¹	DP	mg kg ⁻¹	DP
a	8.1	Ácido 2- hidroxipropanoico	Nd	-	Nd	-	0.16	0.00
b	8.3	Ácido etanodioico	Nd	-	Nd	-	1.41	0.01
c	8.6	Ácido hidroxiaacético	Nd	-	Nd	-	1.07	0.00
1	15.5	Glicerol	29.25	0.32	33.91	0.25	13.19	0.05
2	18.1	Ácido nonanoico	0.08	0.00	0.49	0.00	Nd	-
3	19.4	1,4-Diidroxibenzeno	1.83	0.02	1.73	0.01	0.35	0.00
4	22.9	Ácido hexanodioico (Padrão interno)	5.86	0.00	5.86	0.00	5.86	0.00
5	23.4	4-hidróxi-3-metoxibenzaldeído	0.34	0.00	0.50	0.00	0.07	0.00
6	24.5	Ácido decanoico	0.22	0.00	0.32	0.00	Nd	-
7	24.6	Dodecan-1-ol	0.35	0.00	0.39	0.00	Nd	-
8	27.0	Ácido dodecanoico	0.15	0.00	0.56	0.01	Nd	-
9	28.1	4-Hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído	0.13	0.00	0.24	0.02	Nd	-
10	30.0	Ácido 4-Hidroxi-3-metoxibenzoico	0.89	0.00	1.41	0.00	0.13	0.00
11	30.1	Tetradecan-1-ol	0.08	0.00	0.13	0.00	Nd	-
12	30.6	Ácido 1,4-Benzenodicarboxílico	2.42	0.00	1.11	0.00	0.35	0.00
13	30.9	Ácido nonanodioico	0.40	0.00	0.77	0.00	0.14	0.00
14	31.9	4-Hidroxi-3-metoxicinamaldeído	0.06	0.00	0.15	0.00	Nd	-
15	32.3	Ácido tetradecanoico	0.15	0.00	0.29	0.00	0.06	0.00
16	32.3	Composto aromático Ni	0.08	0.00	0.11	0.00	nd	-
17	33.4	Ácido 4-Hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico	1.42	0.00	1.89	0.01	0.24	0.00
18	34.5	5-Alil-2,3-diidroxi-1-metoxibenzeno	0.40	0.00	1.07	0.00	0.10	0.00
19	34.7	Ácido pentadecanoico	0.16	0.00	0.52	0.00	Nd	-
20	35.1	Hexadecan-1-ol	0.40	0.00	0.98	0.00	Nd	-
21	35.9	Composto aromático Ni	0.37	0.00	0.53	0.00	Nd	-
22	37.1	Ácido hexadecanoico	2.58	0.00	4.13	0.01	0.16	0.00
23	39.1	Composto aromático Ni	0.29	0.00	0.44	0.00	0.12	0.00
24	39.3	Ácido heptadecanoico	0.07	0.00	0.19	0.00	Nd	-
25	39.6	Octadecan-1-ol	0.20	0.00	0.24	0.00	Nd	-
26	40.6	Ácido 2-Hidroxihexadecanoico	0.45	0.00	0.20	0.00	Nd	-
27	40.8	Ácido (9Z,12Z)-Octadeca-9,12-dienoico	1.54	0.00	3.25	0.01	Nd	-
28	40.9	Ácido (Z)-Octadec-9-enoico	1.26	0.00	2.35	0.01	Nd	-
29	41.1	Ácido (E)-Octadec-9-enoico	0.05	0.00	0.16	0.00	Nd	-
30	41.4	Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxicinamico	0.13	0.00	0.15	0.00	Nd	-
31	41.5	Ácido octadecanoico	1.04	0.00	1.57	0.01	Nd	-
32	43.6	Ácido nonadecanoico	0.09	0.00	0.25	0.00	Nd	-
33	44.9	Tetracosano (Padrão interno)	4.99	0.00	4.99	0.00	4.99	0.00
34	45.6	Ácido eicosanoico	0.43	0.00	0.72	0.00	0.02	0.00
35	47.5	Ácido heneicosanoico	0.41	0.04	0.65	0.00	0.01	0.00
36	49.4	Ácido docosanoico	1.29	0.00	3.66	0.01	0.11	0.00

Continua

Tabela 2.1 Componentes (mg de composto / kg de madeira seca) identificados nos extrativos lipofílicos da madeira de *A. mearnsii* antes e após a hidrólise e no resíduo da fase aquosa após a hidrólise.

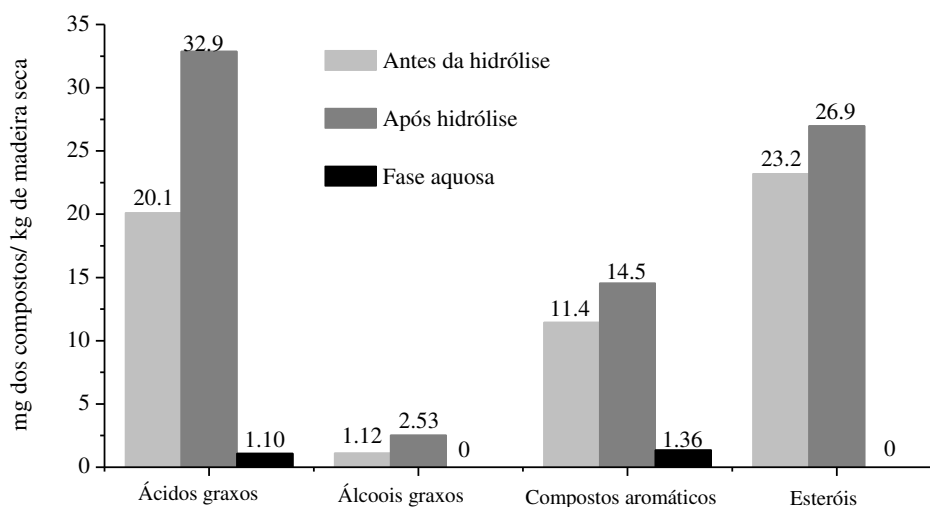
Pico	TR	Identificação	Continuação					
			Hidrólise		Fase aquosa			
			Antes		Após		Após Hidrólise	
mg kg ⁻¹	DP	mg kg ⁻¹	DP	mg kg ⁻¹	DP			
37	49.6	Composto aromático Ni	0.15	0.00	0.19	0.00	Nd	-
38	51.2	Ácido tereftálico	2.95	0.00	5.03	0.02	Nd	-
39	52.0	Ácido 2- Hidroxidocosanoico	2.02	0.00	2.27	0.01	0.08	0.00
40	53.0	Ácido tetracosanoico	2.54	0.00	3.62	0.01	0.17	0.00
41	53.6	Ácido 2-Hidroxitricosanoico	0.89	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00
42	54.6	Ácido pentacosanoico	0.66	0.00	1.31	0.00	0.03	0.00
43	54.7	Hexacosan-1-ol	0.08	0.00	0.29	0.00	Nd	-
44	55.2	Ácido 2-Hidroxitetracosanoico e Ácido 22-hidroxidocosanoico	2.43	0.00	2.84	0.01	0.26	0.00
45	56.2	Ácido hexacosanoico	0.96	0.00	1.54	0.01	0.05	0.00
46	56.8	Ácido 23-Hidroxitricosanoico	0.20	0.00	0.20	0.00	Nd	-
47	57.9	Octacosan-1-ol	Nd	-	0.50	0.00	Nd	-
48	61.5	Esterol Ni	10.35	0.01	11.53	0.04	Nd	-
49	61.7	Esterol Ni	1.16	0.00	1.05	0.00	Nd	-
50	62.6	Esterol Ni	0.62	0.00	0.57	0.00	Nd	-
51	63.1	Esterol Ni	9.58	0.01	10.05	0.03	Nd	-
52	63.5	Esterol Ni	0.06	0.00	1.49	0.00	Nd	-
53	66.9	Esterol Ni	0.65	0.00	1.11	0.00	Nd	-
54	68.4	Esterol Ni	0.79	0.00	1.19	0.00	Nd	-

TR – Tempo de retenção em minutos. Ni – não identificado, DP – Desvio padrão, Nd- não detectado

Pode-se observar que aproximadamente 83,4% dos 57 compostos detectados nos extrativos lipofílicos da madeira de *A. mearnsii* foram identificados. Esse valor é superior à porcentagem de compostos identificados nos extrativos das espécies *E. globulus* (44.6% após hidrólise), *E. urograndis* (50% após hidrólise) e *E. camaldulensis* (41% após hidrólise) (FREIRE et al, 2002; SILVÉRIO *et al*, 2007).

Esses compostos identificados, nos extrativos hidrolisados e não hidrolisados, foram agrupados em quatro classes principais de acordo com suas estruturas químicas, como pode ser observado na Figura 2.6.

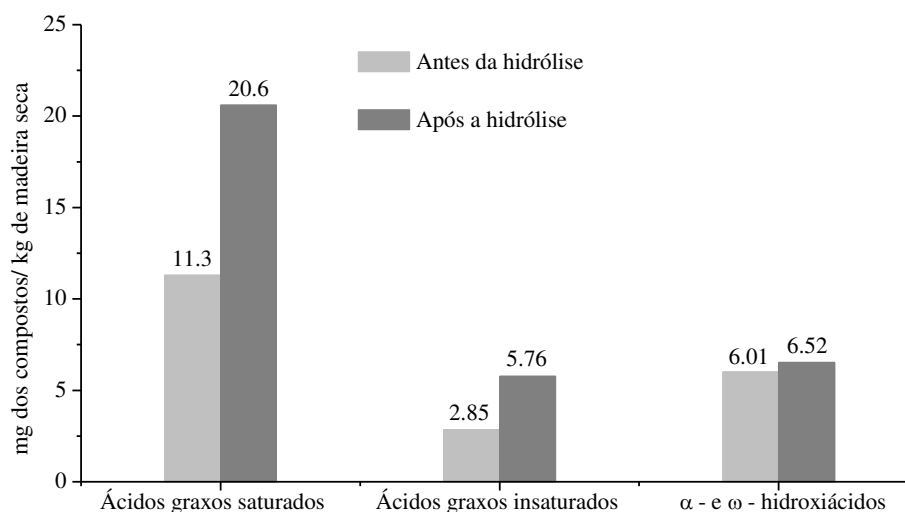
Figura 2.6. Principais classes químicas dos compostos identificados nos extrativos lipofílicos da madeira de *A. mearnsii* antes e após a hidrólise e no resíduo da fase aquosa após a hidrólise.



Pode-se observar um aumento na quantidade total de extrativos lipofílicos detectados por CG-EM após hidrólise alcalina (Tabela 2.1, Figura 2.6), particularmente entre os ácidos graxos. Isso confirma a presença de quantidade significativa de estruturas esterificadas, tais como ésteres estearílicos, glicerídeos e ceras, entre outras. Esse resultado é semelhante aos trabalhos anteriores realizados com madeira de eucalipto (GUTIÉRREZ *et al*, 1999; SILVÉRIO *et al*, 2007a; SILVÉRIO *et al*, 2007b; BENOUADAH *et al*, 2018). Essas estruturas esterificadas já foram identificadas em depósitos de *pitch* (DEL RÍO *et al* 1998; FREIRE *et al*, 2002; CRUZ *et al*, 2006; GUTIÉRREZ, DEL RÍO, 2005).

Ácidos graxos representam a maior classe de compostos apolares presentes nos extrativos lipofílicos após hidrólise, constituída de ácidos graxos saturados, insaturados e hidroxiácidos, como pode ser observado na Figura 2.7. A concentração de ácidos graxos antes e após hidrólise (20,1 e 32,9 mg kg⁻¹, respectivamente) foi similar aos valores encontrados nos extrativos da madeira de *E. globulus* (27,7 mg kg⁻¹) (GUTIÉRREZ *et al*, 1999) e significativamente menor que os extrativos de *E. urophylla* (~338 mg kg⁻¹), *E. urograndis* (~946 mg kg⁻¹) e *E. camaldulensis* (~1070 mg kg⁻¹) (SILVÉRIO *et al*, 2007b). Este baixo teor de ácidos graxos representa a principal vantagem da madeira de *A. mearnsii* em relação à madeira de eucalipto no que concerne a formação de *pitch*.

Figura 2.7. Principais ácidos graxos presentes no extrato lipofílico da madeira de *A. mearnsii* antes e após a hidrólise.



Pode-se observar que os ácidos graxos saturados são predominantes em relação aos ácidos graxos insaturados e hidroxiácidos. Dentre os ácidos graxos saturados, pode-se destacar o ácido hexadecanoico (ácido palmítico), ácido docosanoico e ácido tetracosanoico. O ácido (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoico (ácido linoleico) e o ácido (Z)-octadec-9-enoico (ácido oleico) são os principais compostos presentes dentre os ácidos graxos insaturados. Esses resultados estão de acordo com resultados obtidos em trabalho realizado com extrativos da madeira de eucalipto. No entanto, a concentração desses compostos nos extrativos de madeira de *A. mearnsii* foi inferior à detectada em amostras de extrativos lipofílicos de madeira de *E. urograndis*, *E. urophylla* e *E. camaldulensis* (SILVÉRIO *et al*, 2007b).

Na análise CG-EM foram identificados vários α- e ω- hidroxiácidos em baixas concentrações. Esses compostos também foram detectados em extrativos lipofílicos de madeira de eucalipto e são comumente detectados em depósitos de *pitch* em fábricas de celulose (SILVESTRE *et al*, 1999; GUTIÉRREZ *et al*, 1999; FREIRE *et al*, 2002; SILVÉRIO *et al*, 2007b). Dessa forma, a menor concentração desses compostos nos extrativos lipofílicos representa uma vantagem do uso da madeira de *A. mearnsii* em relação a formação de depósitos de *pitch* durante o processo de polpação industrial.

Os esteróis representam a segunda classe química mais detectada nos extrativos da madeira de *A. mearnsii*, sendo que, nesse estudo, sete compostos dessa classe foram detectados, entretanto não foram identificados. Em geral, os principais representantes dessa classe, inclusive presentes nos extrativos de madeira de eucalipto, são β-sitosterol e β-

sitostanol (GUTIÉRREZ *et al*, 1999; SILVÉRIO *et al*, 2007a; SILVÉRIO *et al*, 2007b). Pode-se observar que a concentração dessa classe química também aumentou após o processo de hidrólise. Esse resultado demonstra que os esteróis encontram-se, principalmente, em sua forma esterificada nos extrativos, da mesma forma que ocorre nos extrativos da madeira de eucalipto.

A concentração de esteróis detectada nos extrativos de *A. mearnsii* foram 23,2 mg kg⁻¹ e 26,9 mg kg⁻¹, antes e após a hidrólise, respectivamente. Esses valores são menores quando comparados aos encontrados em extrativos da madeira de *E. globulus* (645 mg kg⁻¹), *E. urograndis* (800 mg kg⁻¹), *E. urophylla* (274 mg kg⁻¹) e *E. camaldulensis* (686 mg kg⁻¹) (GUTIÉRREZ *et al*, 1999; SILVÉRIO *et al*, 2007b). Esses valores de concentração de esteróis inferiores também representa uma vantagem para o uso da *A. mearnsii*, considerando os problemas relacionados à formação de *pitch*.

Os compostos aromáticos representam a terceira maior classe química detectada em extrativos lipofílicos da madeira de *A. mearnsii*. A composição aromática nos extrativos de *A. mearnsii* analisados é mais complexa quando comparado com os estudos realizados com as espécies *E. urophylla*, *E. globulus*, *E. urograndis* e *E. camaldulensis* (GUTIÉRREZ *et al*, 1999; FREIRE *et al*, 2002; SILVÉRIO *et al*, 2007b). Esses compostos não são abundantes em depósitos de *pitch* e, dessa maneira, a quantidade detectada nesse estudo não representa problema em relação à formação de *pitch*.

Álcoois graxos de cadeia longa constituem uma pequena porção dos extrativos lipofílicos identificados por CG-EM (Figura 2.6). Os principais compostos dessa classe presentes nos extrativos analisados são: dodecan-1-ol, tetradecan-1-ol, hexadecan-1-ol, octadecan-1-ol, hexacosan-1-ol e octacosan-1-ol. Estudos anteriores mostraram que esses compostos foram detectados em extrativos da madeira de eucalipto e em depósitos de *pitch* (SILVESTRE *et al*, 1999; FREIRE *et al*, 2002; SILVÉRIO *et al*, 2007a; SILVÉRIO *et al*, 2007b). Apesar das baixas concentrações encontradas nos extrativos de *A. mearnsii*, a presença desses álcoois graxos é um importante parâmetro no que se refere à formação de depósitos de *pitch*.

No resíduo de fase aquosa, esteróis e álcoois graxos de cadeia longa não foram detectados. As principais classes químicas presentes foram ácidos graxos (1,10 mg kg⁻¹) e compostos aromáticos (1,36 mg kg⁻¹). Esses valores são menores que os encontrados na fase orgânica após hidrólise (Figura 2.6). Os compostos identificados no resíduo de fase aquosa não se diferem dos compostos presentes nos extrativos antes e após a hidrólise. Os compostos detectados somente no resíduo de fase aquosa foram o ácido 2- hidroxi-propanoico, ácido

etanoico e ácido hidroxiacético. Estes compostos estão destacados no cromatograma como compostos a, b e c (Figura 2.5 e Tabela 2.1). No entanto, esses três compostos não são relevantes para a formação de *pitch*.

Estudos adicionais serão necessários para avaliar os efeitos dos extrativos lipofílicos da madeira de *A. mearnsii* durante as etapas de polpação e branqueamento da celulose.

2.4 Conclusão

Este estudo descreveu a composição química detalhada de extratos lipofílicos da madeira de *A. mearnsii* de 4 anos. A composição química qualitativa foi semelhante aos extratos da madeira de *E. urograndis* e *E. globulus*. No entanto, do ponto de vista quantitativo, essa madeira apresentou níveis mais baixos em relação a estas madeiras de eucalipto, principalmente pelas menores quantidades de ácidos graxos e esteroides. Este estudo apresenta grande relevância para as indústrias de papel e celulose, pois estes compostos sempre estão associados aos problemas com depósitos de *pitch*, e quantidades menores desses compostos indicam menores problemas com o *pitch*.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (420637 / 2016-8) pelo apoio financeiro de bolsas de pesquisa. Os autores também agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) (APQ-01429-16), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Agradecem à Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) pela infraestrutura fornecida. Os autores agradecem à empresa Tanac SA pelo envio das amostras.

2.5 Referências

- BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; CRUZ, M. P.; Composição química de extrativos lipofílicos e polares de madeira de *Eucalyptus grandis*. **Science & Engineering Journal**, v.15, n.2, p.13-20, 2005.
- BENOUADAH, Nacera; PRANOVICH, Andrey; ALIOUCHE, Djamel; *et al.* Analysis of extractives from *Pinus halepensis* and *Eucalyptus camaldulensis* as predominant trees in Algeria. **Holzforshung**, v. 72, n. 2, p. 97–104, 2018.
- CHAN, Julian Moreno; DAY, Philip; FEELY, John; *et al.* *Acacia mearnsii* industry overview: current status, key research and development issues. **Southern Forests: a Journal of Forest Science**, v. 77, n. 1, p. 19–30, 2015.
- CHEN, C., DUAN, C., LI, J., LIU, Y., MA, X., ZHENG, L., STAVIK, J., e NI, Y. Cellulose (dissolving pulp) manufacturing processes and properties: A mini-review. **BioResources**. v.11, n.2, p.5553-5564, 2016.
- CRUZ, Mariluze P.; BARBOSA, Luiz C. A.; MALTHA, Célia R. A.; *et al.* Caracterização química do “pitch” em indústria de celulose e papel de *Eucalyptus*. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 459–466, 2006.
- DEL RÍO, José C; GUTIÉRREZ, Ana; GONZÁLEZ-VILA, Francisco J; *et al.* Characterization of organic deposits produced in the kraft pulping of *Eucalyptus globulus* wood. **Journal of Chromatography A**, v. 823, n. 1–2, p. 457–465, 1998.
- DEL RÍO, J.C; GUTIÉRREZ, A; GONZÁLEZ-VILA, F.J; *et al.* Application of pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry to the analysis of pitch deposits and synthetic polymers in pulp and pulp mills. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 49, n. 1–2, p. 165–177, 1999.
- DORADO, José; CLAASSEN, Frank W; VAN BEEK, Teris A; *et al.* Elimination and detoxification of softwood extractives by white-rot fungi. **Journal of Biotechnology**, v. 80, n. 3, p. 231–240, 2000.
- FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D.; NETO, C. P.; Identification of new hydroxy fatty acids and ferulic acid ester in the wood of *Eucalyptus globulus*, **Holzforshung**. v. 56, n.2, p.143-149, 2002.
- FREIRE, C. S. R.; PINTO, P. C. R.; SANTIAGO, A. S.; SILVESTRE, A. J. D.; EVTUGUIN, D. V.; NETO, C. P.; Comparative study of lipophilic extractives of hardwoods and corresponding ECF bleached Kraft pulps. **BioResources**. v.1, n.1,p. 3-17, 2006.
- GRASEL, F. S.; MARCELO, M. C. A.; FERRÃO, M. F. Development of an inexpensive, practical and non-destructive methodology based on digital images from a scanner for the classification of commercial tannins from *Acacia mearnsii*. **Analytical Methods**, v. 9, n. 26, p. 3977–3982, 2017.
- GRASEL, Fábio dos S.; BEHRENS, Michele C.; STRASSBURGER, Débora; *et al.* Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity of *Acacia mearnsii* proanthocyanidin

loaded plga microparticles. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 1, p. 239–250, 2019.

GRIFFIN, A. R.; MIDGLEY, S. J.; BUSH, D.; *et al.* Global uses of Australian acacias - recent trends and future prospects: Global dissemination of Australian acacias. **Diversity and Distributions**, v. 17, n. 5, p. 837–847, 2011.

GUTIÉRREZ, Ana; DEL RÍO, José C; GONZÁLEZ-VILA, Francisco J; *et al.* Analysis of lipophilic extractives from wood and pitch deposits by solid-phase extraction and gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 823, n. 1–2, p. 449–455, 1998.

GUTIÉRREZ, A.; RÍO, J.C. del; GONZÁLEZ-VILA, F.J.; *et al.* Chemical Composition of Lipophilic Extractives from *Eucalyptus globulus* Labill. Wood. **Holzforschung**, v. 53, n. 5, 1999.

GUTIÉRREZ, ANA; DEL RÍO, JOSÉ C. Chemical characterization of pitch deposits produced in the manufacturing of high-quality paper pulps from hemp fibers. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 13, p. 1445–1450, 2005.

LIPOWSKI, S. A.; Hern, J. F.; *U.S. Patent No. 3,582,461. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.* 1971

MARTÍNEZ-ÍÑIGO, M.J; GUTIÉRREZ, A; DEL RÍO, J.C; *et al.* Time course of fungal removal of lipophilic extractives from *Eucalyptus globulus* wood. **Journal of Biotechnology**, v. 84, n. 2, p. 119–126, 2000.

MENEZES, C M; BEN DA COSTA, A; RENNER, R R; *et al.* Direct determination of tannins in *Acacia mearnsii* bark using near-infrared spectroscopy. **Anal. Methods**, v. 6, n. 20, p. 8299–8305, 2014.

MUNERI, A. Kraft Pulping Properties of *Acacia mearnsii* and *Eucalyptus grandis* Grown in Zimbabwe. **The Southern African Forestry Journal**. v. 179, n. 1, p. 13–19, 1997.

RAMNATH, L; SITHOLE, B.; GOVINDEN, R. The Effects of Wood Storage on the Chemical Composition and Indigenous Microflora of *Eucalyptus* species Used in the Pulping Industry. **BioResources**, 13(1), 86-103, 2018.

RIBEIRO, R. A.; COLODETTE, J. L.; VAZ JÚNIOR, S. Effect of residual effective alkali on eucalyptus kraft pulp yield and chemistry. **Cerne**, v. 24, n. 4, p. 408-419, 2018.

SANTOS, António; ANJOS, Ofélia e SIMOES, Rogério. Avaliação da Qualidade do Papel Produzido com Fibra de *Acacia* spp. **Silva Lusitana**. 2005, vol.13, n.2, p.249-266, 2005

SEARLE, S. In Technical Paper - Division of Forestry; Division of Forestry and Forest Products, CSIRO: Clayton, Australia, 1991, p. 38.

SCHIMLECK, Laurence R; KUBE, Peter D; RAYMOND, Carolyn A. Genetic improvement of kraft pulp yield in *Eucalyptus nitens* using cellulose content determined by near infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 34, n. 11, p. 2363–2370, 2004.

SILVÉRIO, F. O., BARBOSA, L. C. A., GOMIDE, J. L., REIS, F. P., E PILÓ-VELOSO, D. Metodologia de Extração e Determinação do Teor de Extrativos em Madeiras de Eucalipto. **R. Árvore**, v. 62, n.6, p.1009-1016, 2006.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; GOMIDE, J. L.; REIS, F. P., E PILÓ-VELOSO; D., MALTHA, C.R.A.; SILVESTRE, A.J.D., Characterization of lipophilic wood extractives from clones of *Eucalyptus urograndis* cultivate in Brazil. **Bioresources**, v.2, n.2, p.157-168. 2007a.

SILVÉRIO, F.O.; BARBOSA, L.C.O.; SILVESTRE, A.J. D., PILÓ-VELOSO, D.; GOMIDE, J.L., Comparative study on the chemical composition of lipophilic fractions from three wood tissues of Eucalyptus species by gas chromatography-mass spectrometry analysis. **J Wood Sci**, v.53, p.533–540, 2007b.

SILVÉRIO, Flaviano O.; BARBOSA, Luiz C.A.; MALTHA, Célia R.A.; *et al.* Effect of storage time on the composition and content of wood extractives in Eucalyptus cultivated in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 4878–4886, 2008.

SILVÉRIO, Flaviano O.; BARBOSA, Luiz C. A.; FIDÊNCIO, Paulo H.; *et al.* Evaluation of Chemical Composition of Eucalyptus Wood Extracts after Different Storage Times Using Principal Component Analysis. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 31, n. 1, p. 26–41, 2011.

SILVESTRE, A. J. D., PEREIRA, C. C. L., NETO, C. P., EVTUGUIN, D. V., DUARTE, A. C., CAVALEIRO, J. A. S., FURTADO, F. P.; Chemical composition of pitch deposits from an ECF Eucalyptus globulus bleached kraft pulp mill: its relationship with wood extractives and additives in process streams. **Appita Journal**. v.52, n.5, p.375-382, 1999.

SJOSTROM, E.; ALLEN, R.; **Analytical Methods in Wood Chemistry, pulping and paperking**. Springer: Berlin, Germany, 1998.

TAPPI T 264 cm-97. Preparation of wood for chemical analysis. Atlanta: Tappi Press, 1997.

ZANÃO, Marina; COLODETTE, Jorge L.; OLIVEIRA, Rubens C.; *et al.* Evaluation of Kraft-PS Cooking for Eucalypt and Pine Wood Chip Mixtures. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 39, n. 3, p. 149–165, 2019.

Capítulo 3- Comparação da composição química de extrativos lipofílicos de madeira de *Acacia mearnsii* de diferentes idades

Resumo

A composição química dos extrativos lipofílicos da madeira de *Acacia mearnsii* de 4, 7, 10 e 13 anos, cultivadas no Brasil, foi analisada. A madeira, proveniente de árvores de 7, 10 e 13 anos, apresentou teores de extrativos lipofílicos de 0,23, 0,28 e 0,28% (m/m), respectivamente. Entretanto, a madeira de 4 anos apresentou aproximadamente o dobro desses valores (0,60% m/m). Esses extrativos lipofílicos foram analisados por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas, antes e após a hidrólise alcalina, seguida de derivatização. As principais classes químicas identificadas foram ácidos graxos (27,11 a 95,0 mg kg⁻¹), esteróis (20,5 a 55,7 mg kg⁻¹), compostos aromáticos (0,75 a 13,2 mg kg⁻¹), álcoois graxos (0,0 a 3,46 mg kg⁻¹) e hidrocarbonetos (0,0 a 2,62 mg kg⁻¹), antes e após a hidrólise. Os resultados mostraram que os extrativos de madeira de árvores de 7, 10 e 13 anos foram semelhantes do ponto de vista quantitativo e qualitativo, indicando que madeiras provenientes de árvores com idade superior a 4 anos podem apresentar menor propensão a problemas de depósito de *pitch*.

Palavras-chave: acácia-negra, mimosa, *pitch*, extrativos lipofílicos, extrativos de madeira, *Acacia ssp*.

Abstract

The chemical compositions of lipophilic extracts from *Acacia mearnsii* wood of four different ages (4, 7, 10 and 13-year-old) cultivated in Brazil were analyzed. The wood from 7, 10 and 13-years-old trees showed lipophilic extract percentages of 0.23, 0.28 and 0.28 (w/w), respectively. However, the 4-year-old wood presented close to double this value 0.60 (w/w). These lipophilic extracts were analyzed by GC-MS before and after alkaline hydrolysis, followed by derivatization. The main chemical classes found were fatty acids (27.11 to 95.0 mg kg⁻¹), sterols (20.5 to 55.7 mg kg⁻¹) and aromatic compounds (0.75 to 13.2 mg kg⁻¹), followed by smaller amounts of long chain aliphatic alcohol (0.0 to 3.46 mg kg⁻¹) and hydrocarbons (0.0 to 2.62 mg kg⁻¹), before and after hydrolysis. The results showed that the wood extracts from 7, 10 and 13-year-old trees were similar from the quantitative and qualitative points of view, indicating that harvests over 4 years of age offer less propensity for *pitch* problems.

Keywords: Black wattle, mimosa, pitch, wood extract, lipophilic extracts, *Acacia* ssp

3.1 Introdução

Acacia mearnsii De Wild. é uma árvore de médio porte pertencente à família *Fabaceae* (Leguminosae), nativa do sudeste da Austrália. Devida a alta produtividade e rápida adaptação em diferentes condições ambientais, essa espécie foi introduzida em várias regiões do mundo na segunda metade do século XIX, sobretudo como fonte natural de taninos (CHAN *et al.*, 2015; GRASEL *et al.*, 2018, 2019; MENEZES *et al.*, 2014).

A espécie é cultivada predominantemente no Brasil e África do Sul para extração de taninos e exportação da madeira, sendo a única espécie do gênero *Acacia* comercializada em escala internacional. A madeira de *A. mearnsii* obtida de plantações do Brasil e da África do Sul é exportada em forma de cavacos para o Japão e para a China, como fonte de matéria-prima no processo de polpação *kraft* (CHAN *et al.*, 2015).

A densidade e o rendimento de polpação da madeira de *A. mearnsii* conferem vantagens econômicas no processo de obtenção da polpa celulósica, o que facilita o transporte o armazenamento (MUNERI, 1997; SANTOS *et al.*, 2005). As fibras de *A. mearnsii* apresentam comprimento e diâmetro semelhantes às fibras da madeira de eucalipto, mas com paredes celulares mais espessas, sendo mais adequadas para produção de papéis de embalagem e papéis absorventes, entretanto menos adequadas para papéis para escrita e impressão (CHAN *et al.*, 2015; FANG *et al.*, 1991; NICHOLSON, 1991). Devido a essas características, a espécie *Acacia mearnsii* conhecida como acácia-negra, tem chamado atenção das indústrias de papel e celulose. Apesar disso, poucos estudos foram realizados sobre a composição química de extrativos da madeira dessa espécie.

Os extrativos lipofílicos podem gerar depósitos pegajosos nos equipamentos das indústrias de papel e celulose, conhecidos como *pitch* (CRUZ *et al.*, 2006; DEL RIO *et al.*, 1998). Esses depósitos podem impregnar nas fibras, reduzindo os níveis de produção, aumentando os custos de manutenção de equipamentos e causando outros problemas que incluem períodos de inatividade relativamente longos para limpeza desses equipamentos, quebra de máquinas e redução da qualidade do papel (BLANCHETTE *et al.*, 1998; FARREL *et al.*, 1993; GUTIÉRREZ *et al.*, 1998; VAN BEEK *et al.*, 2007).

Embora possam causar esses problemas, a concentração dos extrativos presentes na madeira é de apenas de 1-3% (m/m) (VAN BEEK *et al.*, 2007). A concentração e a composição desses extrativos podem variar conforme as diferentes partes da árvore,

condições de crescimento, localização geográfica, estações do ano e conforme a idade da árvore (FARREL *et al.*, 1993; GUTIÉRREZ *et al.*, 2009; SUNDBERG *et al.*, 2009).

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi caracterizar a composição química de extrativos lipofílicos da madeira de *A. mearnsii* de árvores de 4, 7, 10 e 13 anos, tendo em vista que esses extrativos podem ser responsáveis pela formação de depósitos de *pitch* no processo de obtenção de celulose e papel e dessa forma, identificar a melhor idade de colheita da madeira.

3.2 Metodologia

3.2.1 Amostras

Amostras de madeira de árvores de *Acacia mearnsii* de 4, 7, 10 e 13 anos foram provenientes de plantios comerciais da empresa TANAC S.A. O material utilizado foi livre de casca, cortado em pedaços e seco à temperatura ambiente por 5 dias. A madeira foi moída, peneirada e frações de 40 a 60 mesh foram usadas para análise química, conforme procedimentos descritos pela Tappi (T 264 cm-97).

3.2.2 Extração

As amostras de madeira em pó foram submetidas à extração com diclorometano, durante 6 h, usando aparelho Soxhlet, seguindo a metodologia recomendada pela Tappi (Tappi 264 cm-97). Posteriormente, o extrato obtido foi concentrado em evaporador rotatório e o resíduo obtido foi pesado para verificar o teor de extrativos lipofílicos. O procedimento foi realizado em triplicata. Para avaliar os dados obtidos, utilizou-se análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey.

Os extrativos obtidos foram divididos em duas frações. Uma fração foi submetida à hidrólise alcalina, seguida de derivatização para posterior análise por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), conforme descrito abaixo. A outra fração do extrativo foi diretamente derivatizada e analisada por CG-EM.

3.2.3 Hidrólise Alcalina

Uma alíquota de 20,00 mg do extrativo lipofílico foi adicionada em balão de fundo redondo de 10 mL, seguido de 1,8 mL de solução aquosa de KOH a 3 mol L⁻¹ e 0,2 mL de metanol. A mistura foi refluxada por uma hora. Posteriormente, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente, acidificado com solução aquosa de HCl a 3 mol L⁻¹ até atingir pH~2 e, em seguida, extraído com diclorometano (3 x 2 mL). Os extratos orgânicos combinados foram secos com MgSO₄ anidro. Após filtração, o solvente foi completamente removido sob pressão reduzida em evaporador rotatório (GUTIÉRREZ *et al*, 1999).

3.2.4 Derivatização

Aliquotas de 3,00 mg dos extrativos hidrolisados foram dissolvidas em *vial* com 60 µL de piridina e 100 µL de BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamida) contendo 1% de clorotrimetilsilano. A mistura reacional foi aquecida a 70 °C por 30 min. Posteriormente, a amostra foi resfriada antes de ser submetida à análise por CG-EM. Esse procedimento também foi realizado com os extrativos não hidrolisados.

3.2.5 Análise por CG-EM

As análises por CG-EM foram realizadas em cromatógrafo a gás, da Agilent Technologies (GC 7890A), acoplado ao espectrômetro de massas da Agilent Technologies (MS5975C). Foi utilizada uma coluna capilar DB5-MS (Agilent Technologies), com fase estacionária de sílica fundida composta de 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.

O Hélio (99,9999% de pureza) foi usado como gás de arraste na vazão de 1 mL min⁻¹. O injetor operou no modo *split* com razão de 1:10 e volume de injeção de 1 µL. As condições cromatográficas foram as seguintes: temperatura do injetor foi 290 °C, temperatura inicial do forno foi 80 °C por 5 min, taxa de aumento de temperatura de 4 °C min⁻¹ e temperatura final de 285 °C por 40 min. A temperatura do detector e da interface do sistema CG-EM foi de 290 °C. O método de ionização usado no detector foi por impacto de elétrons (70 eV) e analisador de massas do tipo quadrupolo, operando com faixa de varredura de 30-600 Da. A identificação dos componentes dos extrativos foi realizada através da comparação dos

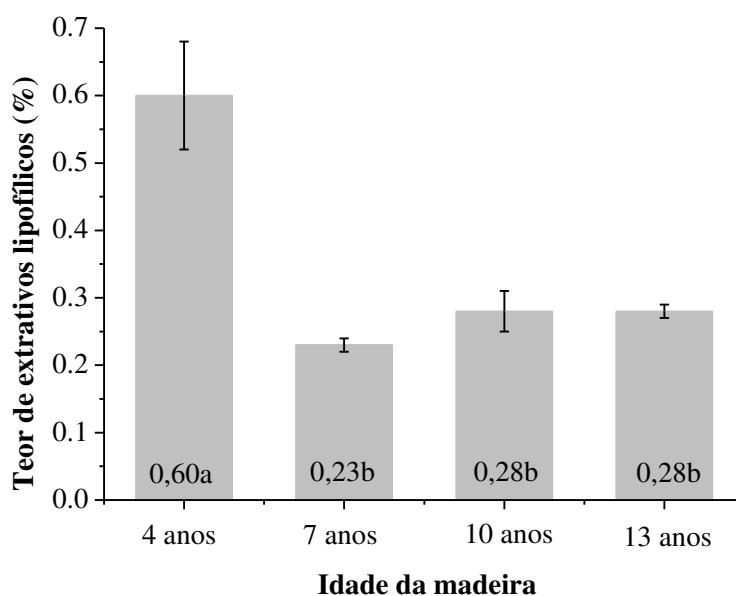
resultados com o banco de dados de espectros de massas (NIST 2.0), com dados da literatura e padrões de injeção quando necessário (SILVÉRIO *et al*, 2007a).

Para a análise semiquantitativa, o CG-EM foi calibrado com compostos de referência puros, representando os principais componentes encontrados nos extrativos de madeira. Os reagentes com 97-99% de pureza, obtidos da Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, USA) foram o ácido hexadecanoico, dodecan-1-ol, ácido *trans*-ferúlico e β -sitosterol. A calibração foi referente ao ácido hexanodioico e ao tetracosano (99% de pureza obtido da Sigma-Aldrich, EUA), sendo utilizados como padrões internos, de concentração 0,2081 mg mL⁻¹. Os fatores de resposta necessários para obter a quantificação correta das áreas dos picos foram calculados através da média de cinco análises por CG-EM com a concentração de 0,2081 mg mL⁻¹ do composto padrão, após a derivatização com BSTFA.

3.3 Resultados e Discussão

As extrações com diclorometano de madeiras de *A. mearnsii* de quatro idades diferentes foram realizadas e o teor dos extrativos lipofílicos obtido para cada madeira está apresentado na Figura 3.1.

Figura 3.1. Teor de extrativos lipofílicos da madeira de *A. mearnsii* de diferentes idades.



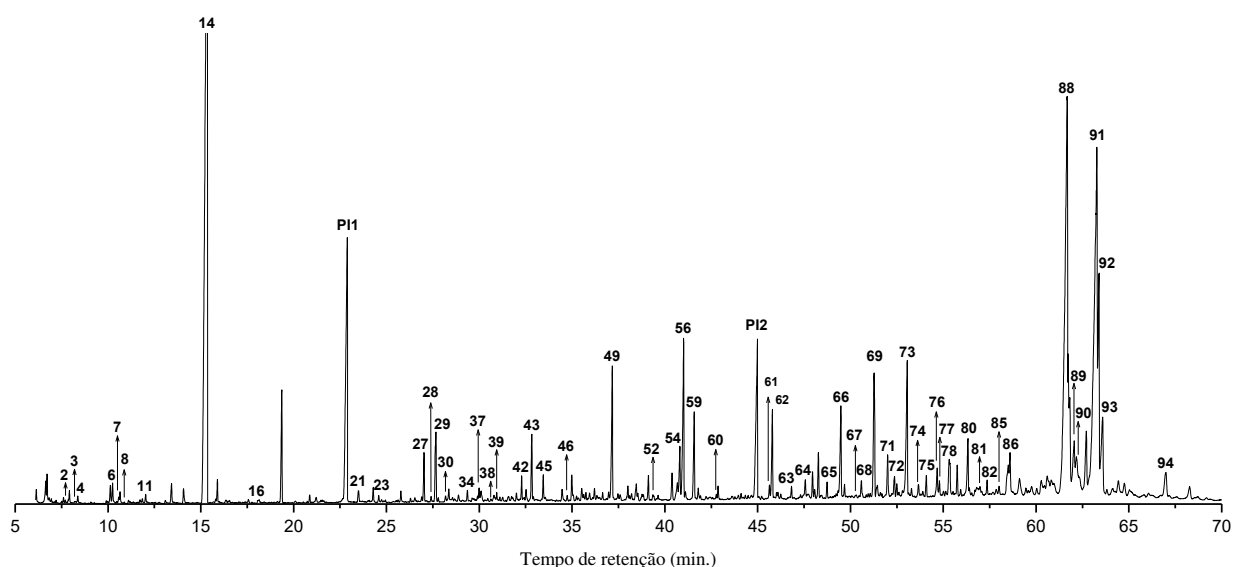
As médias dos teores de extrativos seguidas com letras iguais, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

A madeira de *A. mearnsii*, com 4 anos de idade, apresentou maior teor de extrativos ($0,60 \pm 0,08\%$) solúveis em diclorometano em relação às outras três madeiras estudadas. Esse valor está abaixo dos encontrados para *Betula verrucosa* e *A. mangium* (1,31 e 1,32%, respectivamente), e superior aos valores encontrados para *E. camaldulensis* (0,47%), *E. urograndis* (0,38%) e *E. urophylla* (0,48%) (FREIRE *et al.*, 2006; SILVÉRIO *et al.*, 2007b).

O teor de extrativos lipofílicos das madeiras de 7, 10 e 13 anos foram inferiores ao teor da madeira de 4 anos. Os valores detectados para essas amostras de madeira foram semelhantes aos da *E. globulus* (0,26%), sendo a principal espécie de madeira utilizada na extração de celulose e papel (FREIRE *et al.*, 2002b; GUTIÉRREZ *et al.*, 1998, 1999). Os teores de extrativos obtidos das madeiras de 7, 10 e 13 anos não diferem significativamente entre si e indicam menor propensão para formação de depósitos de *pitch* na indústria de papel e celulose (FREIRE *et al.*, 2002a; GUTIÉRREZ, DEL RÍO, 2005).

Os extrativos obtidos foram analisados posteriormente por CG-EM, antes e após a hidrólise alcalina. Os cromatogramas obtidos foram muito semelhantes do ponto de vista qualitativo, por isso, um cromatograma de íons totais típico é mostrado na Figura 3.2. Os outros cromatogramas podem ser vistos no Apêndice B (pág.75).

Figura 3.2. Cromatograma de íons totais de extrativos lipofílicos derivatizados de *A. mearnsii* de 10 anos de idade, após a hidrólise. PI1 e PI2 são padrões internos. Os números dos picos estão relacionados aos compostos da Tabela 3.1.



Os compostos detectados em cada cromatograma foram identificados e os resultados da quantificação estão apresentados na Tabela 3.1. Verificou-se que após a hidrólise houve um aumento da concentração dos extrativos lipofílicos detectados por CG-EM (Tabela 3.1), principalmente em relação aos ácidos graxos e esteróis (Figura 3.3). Esse resultado está associado à presença de estruturas esterificadas, tais como ésteres, glicerídeos e ceras, dentre outras, como reportado em trabalhos anteriores (BENOUADAH *et al.*, 2018; DEL RÍO *et al.*, 2009; GUTIÉRREZ *et al.*, 1999; SILVÉRIO *et al.*, 2007a,b).

Os ácidos graxos constituem a principal classe química identificada em todos os extrativos lipofílicos analisados, antes e após a hidrólise, como pode ser observado na Figura 3.3. Dentre os compostos identificados dessa classe química, destacam-se os ácidos graxos saturados, insaturados e hidroxiácidos (Tabela 3.2).

Tabela 3.1. Compostos (mg dos compostos/kg de madeira seca) identificados nos extrativos lipofílicos de madeira de *A. mearnsii* de 4, 7, 10 e 13 anos, antes e após a hidrólise. AH – antes da hidrólise e DH- após a hidrólise.

Pico	TR	Identificação	4 anos		7 anos		10 anos		13 anos	
			AH	DH	AH	DH	AH	DH	AH	DH
			mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP
1	7.53	Fenol	nd	nd	nd	0,10±0,09	nd	nd	nd	nd
2	7.68	Ácido 2-hidroxiopropanoico	0,10±0,04	nd	0,14±0,02	0,05±0,00	0,08±0,03	0,04±0,02	0,07±0,02	0,04±0,01
3	8.17	Ácido hexanoico	nd	0,06±0,01	0,01±0,00	0,05±0,00	0,01±0,00	0,05±0,01	nd	0,03±0,00
4	8.36	1-Metilpropano-1,3-diol	nd	nd	0,02±0,00	nd	0,14±0,00	nd	nd	nd
5	9.14	Octan-1-ol	nd	nd	nd	0,12±0,03	nd	0,07±0,06	nd	nd
6	10.2	Carboidrato Ni	nd	nd	0,04±0,00	0,04±0,00	0,10±0,06	0,12±0,07	nd	nd
7	10.5	Ácido 3-hidroxiopropanoico	0,05±0,00	nd	0,20±0,06	nd	0,09±0,03	nd	0,06±0,01	nd
8	10.8	1-Metoxipropano-1,3-diol	nd	nd	0,03±0,00	nd	0,03±0,00	nd	0,08±0,02	nd
9	11.2	Ácido 2- etilexanoico	nd	0,26±0,06	nd	0,65±0,31	nd	0,10±0,06	nd	0,33±0,14
10	11.4	Ácido heptanoico	nd	nd	nd	0,01±0,00	nd	0,01±0,00	nd	nd
11	12.0	Carboidrato Ni	nd	nd	nd	nd	0,05±0,02	0,06±0,04	nd	nd
12	14.0	Ácido benzoico	nd	nd	nd	0,14±0,03	nd	0,07±0,01	nd	0,09±0,00
13	14.7	Ácido octanoico	nd	nd	nd	0,08±0,00	nd	0,14±0,05	nd	0,05±0,00
14	15.1	Glicerol	68,66±10,44	0,23±0,24	91,65±46,50	0,15±0,06	67,45±26,86	0,21±0,17	15,08±3,06	0,10±0,00
15	17.2	2-(2-Butoxi)etanol	nd	nd	nd	0,21±0,28	nd	nd	nd	0,44±0,04
16	18.0	Ácido nonanoico	nd	nd	nd	0,03±0,01	0,08±0,08	0,03±0,01	0,02±0,01	0,02±0,00
17	18.1	Ácido 2-hidroxiheptanoico	nd	0,13±0,02	nd	0,07±0,01	nd	0,04±0,00	nd	0,04±0,01
18	18.4	4-Hidroxi-benzaldeído	0,12±0,00	1,71±0,35	nd	0,06±0,03	nd	0,13±0,01	nd	0,16±0,04
19	20.0	Ni	0,23±0,02	0,40±0,22	nd	nd	nd	nd	nd	nd
20	21.1	Ácido decanoico	nd	nd	nd	nd	nd	0,37±0,00	0,15±0,03	0,13±0,02
21	23.5	4-Hidroxi-3-metoxibenzaldeído	nd	nd	0,27±0,00	1,22±0,05	0,23±0,08	1,62±0,23	0,33±0,01	2,42±0,25
22	24.3	Ácido 2-hidroxifenilacético	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,08±0,01	0,06±0,02
23	24.5	Dodecan-1-ol	nd	nd	nd	0,12±0,02	0,15±0,03	0,17±0,03	nd	nd
24	25.6	Ácido heptanodioico	nd	nd	nd	nd	nd	0,02±0,00	nd	nd

Continua

Tabela 3.1. Compostos (mg dos compostos/kg de madeira seca) identificados nos extrativos lipofílicos de madeira de *A. mearnsii* de 4, 7, 10 e 13 anos, antes e após a hidrólise. AH – antes da hidrólise e DH- após a hidrólise.

Pico	TR	Identificação	Continuação							
			4 anos		7 anos		10 anos		13 anos	
			AH	DH	AH	DH	AH	DH	AH	DH
			mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP
25	25.9	4- Hidroxi-3-metoxiacetofenona	nd	0,19±0,06	nd	0,25±0,00	nd	0,18±0,03	nd	0,51±0,15
26	26.1	Ácido 4-hidroxibenzoico	nd	nd	nd	0,02±0,00	nd	0,04±0,02	nd	0,14±0,09
27	27.0	Ácido dodecanoico	0,15±0,01	1,36±0,14	0,27±0,06	1,03±0,16	1,22±0,04	3,93±0,06	0,24±0,12	0,84±0,07
28	27.4	Tridecan-1-ol	nd	nd	nd	nd	0,12±0,04	0,08±0,01	nd	nd
29	27.6	2,4-Hidroxibenzaldeído	nd	nd	nd	nd	1,68±0,36	1,93±0,30	2,92±0,05	2,44±0,48
30	28.2	4-Hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído	0,05±0,00	2,56±0,31	0,11±0,02	1,13±0,08	0,11±0,01	1,06±0,03	0,11±0,01	1,22±0,18
31	28.3	Ácido octanodioico	nd	nd	nd	nd	nd	0,04±0,00	nd	nd
32	28.4	4-Hidroxi-3-metoxifeniletanol	0,04±0,02	0,07±0,05	nd	nd	nd	nd	nd	nd
33	28.5	2,5-Diidroxiacetofenona	nd	nd	nd	nd	nd	0,57±0,09	nd	0,91±0,12
34	29.3	α-Bisabolol	nd	nd	2,52±0,35	1,28±0,28	0,20±0,09	0,19±0,02	0,21±0,05	0,17±0,03
35	29.6	Ácido tridecanoico	nd	nd	nd	nd	nd	0,02±0,00	nd	nd
36	30.0	Ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzoico	0,23±0,01	1,39±1,39	0,30±0,01	1,33±0,81	0,16±0,03	0,52±0,02	0,15±0,01	0,84±0,34
37	30.1	Ácido 4-hidroxi-3-metoxifenilacético	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,09±0,01
38	30.6	Ácido 1,4-benzenodicarboxílico	nd	0,10±0,02	nd	0,74±0,08	0,07±0,02	0,37±0,11	0,11±0,00	0,30±0,10
39	30.9	Ácido nonanodioico	0,15±0,11	0,55±0,06	0,15±0,01	0,75±0,09	0,17±0,00	0,92±0,14	0,08±0,01	0,49±0,03
40	31.2	Ácido 2,4-diidroxibenzoico	nd	0,06±0,02	nd	nd	nd	nd	nd	0,15±0,08
41	31.3	3-Vanilpropanol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,06±0,01
42	32.3	Ácido tetradecanoico	0,11±0,01	0,48±0,07	0,15±0,01	0,52±0,04	0,54±0,06	1,65±0,16	0,29±0,04	0,66±0,10
43	32.8	Carboidrato Ni	1,36±0,24	1,56±0,03	0,71±0,01	0,52±0,01	0,56±0,03	0,45±0,09	0,25±0,09	0,13±0,02
44	32.9	Ni	nd	0,31±0,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd
45	33.4	Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico	0,31±0,07	1,97±0,21	0,59±0,07	1,85±0,24	0,43±0,03	1,54±0,04	0,35±0,16	1,10±0,16
46	34.7	Ácido pentadecanoico	0,15±0,03	0,43±0,02	0,07±0,01	0,54±0,05	0,13±0,02	0,48±0,11	0,08±0,01	0,30±0,02
47	35.0	Hexadecan-1-ol	nd	nd	nd	0,12±0,00	nd	0,16±0,02	nd	nd

Continua

Tabela 3.1. Compostos (mg dos compostos/kg de madeira seca) identificados nos extrativos lipofílicos de madeira de *A. mearnsii* de 4, 7, 10 e 13 anos, antes e após a hidrólise. AH – antes da hidrólise e DH- após a hidrólise.

Pico	TR	Identificação	Continuação							
			4 anos		7 anos		10 anos		13 anos	
			AH	DH	AH	DH	AH	DH	AH	DH
			mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	
48	36.4	Ácido (Z)-hexadecan-9-enoico	nd	0,56±0,05	nd	0,05±0,02	nd	0,13±0,04	nd	nd
49	37.2	Ácido hexadecanoico	2,62±0,32	7,21±0,85	2,28±0,03	7,74±0,23	3,95±0,84	10,53±1,65	3,32±0,16	5,79±1,14
50	38.1	Ácido <i>trans</i> -ferúlico	nd	1,54±0,14	nd	0,42±0,02	nd	2,00±0,12	nd	2,74±0,72
51	38.7	Ácido (Z)-heptadec-10-enoico	nd	0,24±0,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd
52	39.3	Ácido heptadecanoico	nd	0,32±0,04	0,13±0,07	0,47±0,03	0,08±0,02	0,57±0,00	0,08±0,02	0,25±0,05
53	39.6	Octadecan-1-ol	nd	nd	nd	0,39±0,07	nd	0,28±0,07	0,06±0,01	0,18±0,03
54	40.7	Ácido 2-hidroxiexadecanoico	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,41±0,03	0,25±0,02
55	40.8	Ácido (9Z, 12Z)-octadeca-9,12-dienoico	2,16±0,78	3,57±0,64	1,37±0,12	7,81±0,36	1,84±0,15	6,34±0,79	0,94±0,06	3,06±0,71
56	41.1	Ácido (Z)-octadec-9-enoico	5,83±0,19	21,24±0,10	4,59±0,64	16,07±0,52	5,29±1,02	17,32±1,56	4,93±1,15	12,19±0,58
57	41.1	Ácido (Z)-Octadec-11-enoico	nd	0,23±0,05	nd	nd	nd	nd	nd	nd
58	41.4	Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxifenilprop-2-enoico	nd	0,19±0,08	nd	nd	nd	nd	nd	nd
59	41.6	Ácido octadecanoico	1,12±0,27	2,86±0,35	1,25±0,09	3,20±0,20	2,50±0,49	5,43±0,76	2,03±0,11	3,00±0,77
60	42.7	Hidrocarboneto Ni	nd	nd	nd	0,06±0,00	0,05±0,00	0,08±0,00	nd	nd
61	43.6	Ácido nonadecanoico	nd	nd	nd	nd	nd	0,04±0,00	nd	nd
62	45.6	Ácido eicosanoico	0,19±0,02	0,77±0,01	0,20±0,02	0,54±0,01	0,32±0,04	1,24±0,09	0,18±0,01	0,32±0,05
63	46.8	Hidrocarboneto Ni (Pentacosano)	nd	nd	0,07±0,00	0,14±0,02	0,15±0,02	0,26±0,01	0,13±0,01	0,17±0,04
64	47.5	Ácido heneicosanoico	0,28±0,02	0,53±0,04	0,18±0,25	0,75±0,10	0,43±0,06	0,74±0,13	0,32±0,01	0,32±0,12
65	48.7	Hidrocarboneto Ni (Hexacosano)	nd	nd	0,08±0,01	0,11±0,00	0,22±0,01	0,34±0,03	0,21±0,02	0,21±0,07
66	49.5	Ácido docosanoico	1,64±0,23	5,49±0,00	1,65±0,06	4,03±0,48	2,85±0,40	7,12±1,04	1,91±0,00	3,53±0,95
67	50.2	Ácido 2-hidroxieneicosanoico	0,19±0,00	0,31±0,00	0,13±0,04	0,37±0,07	0,02±0,01	0,13±0,01	0,03±0,02	0,16±0,06
68	50.6	Hidrocarboneto Ni (Heptacosano)	nd	nd	0,05±0,00	0,12±0,00	0,20±0,00	0,40±0,05	0,33±0,01	0,22±0,07
69	51.2	Ácido tricosanoico	1,36±0,24	1,56±0,03	nd	2,15±0,59	nd	2,36±0,75	nd	1,28±0,40
70	51.4	Tetracosan-1-ol	nd	0,47±0,04	nd	0,36±0,02	nd	0,80±0,09	nd	0,56±0,17

Continua

Tabela 3.1. Compostos (mg dos compostos/kg de madeira seca) identificados nos extrativos lipofílicos de madeira de *A. mearnsii* de 4, 7, 10 e 13 anos, antes e após a hidrólise. AH – antes da hidrólise e DH- após a hidrólise.

Pico	TR	Identificação	Continuação							
			4 anos		7 anos		10 anos		13 anos	
			AH	DH	AH	DH	AH	DH	AH	DH
			mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP
71	52.0	Ácido 2-hidroxicosanoico	4,43±0,35	6,91±0,37	3,44±0,80	6,54±1,62	1,51±0,24	3,17±0,17	1,94±0,29	3,05±1,10
72	52.3	Hidrocarboneto Ni (Octacosano)	nd	nd	nd	0,14±0,00	0,34±0,02	0,44±0,02	nd	0,26±0,07
73	53.1	Ácido tetracosanoico	3,05±0,37	6,28±0,04	3,04±0,11	7,86±1,74	5,26±0,77	12,65±2,11	4,04±0,26	6,72±2,36
74	53.6	Ácido 2-hidroxitricosanoico	1,21±0,15	1,97±0,07	1,12±0,22	1,84±0,49	0,47±0,02	0,81±0,09	0,73±0,07	0,72±0,32
75	54.1	Hidrocarboneto Ni (Nonacosano)	nd	nd	0,10±0,02	0,16±0,01	0,30±0,01	0,41±0,03	0,28±0,01	0,26±0,07
76	54.6	Ácido pentacosanoico	0,44±0,05	0,78±0,01	0,63±0,04	1,08±0,24	0,81±0,19	1,21±0,25	0,76±0,07	0,79±0,30
77	54.8	Hexacosan-1-ol	nd	0,27±0,05	0,19±0,01	0,79±0,04	0,28±0,02	1,27±0,00	nd	0,72±0,27
78	55.4	Ácido 2-hidroxitetracosanoico e Ácido 22-hidroxicosanoico	4,68±0,73	13,36±0,13	3,61±0,49	7,49±1,69	1,25±0,95	7,77±0,63	2,28±0,19	5,96±2,45
79	55.7	Hidrocarboneto Ni	nd	nd	nd	nd	nd	0,47±0,03	nd	nd
80	56.3	Ácido hexacosanoico	1,17±0,08	1,67±0,10	1,30±0,02	2,71±0,58	1,71±0,14	3,54±0,62	1,86±0,25	3,09±1,06
81	56.8	Ácido 23-hidroxitricosanoico e ácido 2-hidroxi-pentacosanoico	0,24±0,03	0,43±0,11	0,49±0,10	1,35±0,05	0,08±0,02	1,12±0,51	0,16±0,01	0,84±0,12
82	57.0	Carboidrato Ni	1,20±0,15	1,19±0,09	nd	nd	nd	nd	nd	nd
83	57.3	Hidrocarboneto Ni	nd	nd	nd	nd	0,20±0,02	0,22±0,03	nd	nd
84	57.9	Ácido 2-hidroxi-octacosanoico	0,18±0,01	0,19±0,04	nd	nd	nd	nd	0,15±0,00	0,28±0,10
85	58.0	Octacosan-1-ol	nd	nd	0,23±0,01	0,62±0,02	0,23±0,03	0,63±0,01	nd	nd
86	58.6	Ácido 24-hidroxitetracosanoico	1,13±0,03	2,49±0,02	1,05±0,02	2,88±0,50	0,79±0,09	4,98±0,57	0,78±0,03	2,56±0,78
87	61.5	Esterol Ni	7,42±0,02	15,87±0,16	nd	nd	nd	nd	13,27±2,38	17,24±1,51
88	61.7	Esterol Ni	0,56±0,12	1,67±0,04	2,87±2,63	9,60±0,32	12,95±3,61	27,53±5,94	1,16±0,20	0,98±0,25
89	61.9	Esterol Ni	0,56±0,12	1,67±0,04	5,85±1,10	6,18±0,21	0,73±0,21	3,44±0,23	1,24±0,29	1,46±0,37
90	62.1	Esterol Ni	7,81±0,06	14,57±1,95	2,08±1,94	0,78±0,04	1,29±0,41	1,38±0,04	11,60±1,26	14,58±1,38
91	63.3	Esterol Ni	1,53±0,09	2,52±0,01	3,59±0,96	6,23±0,18	5,17±4,79	17,52±4,04	4,78±1,09	3,55±0,29
92	63.4	Esterol Ni	2,21±0,22	0,73±0,00	4,77±0,48	5,47±0,84	3,34±0,34	2,15±0,50	4,14±0,76	3,60±0,49

Continua

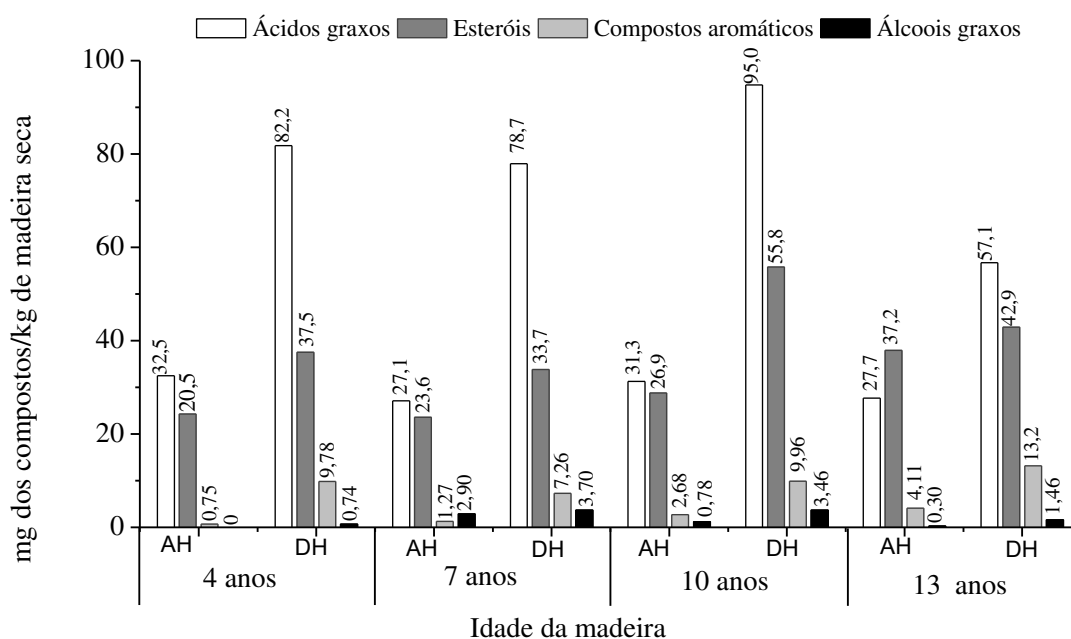
Tabela 3.1. Compostos (mg dos compostos/kg de madeira seca) identificados nos extrativos lipofílicos de madeira de *A. mearnsii* de 4, 7, 10 e 13 anos, antes e após a hidrólise. AH – antes da hidrólise e DH- após a hidrólise.

Continuação

Pico	TR	Identificação	4 anos		7 anos		10 anos		13anos	
			AH	DH	AH	DH	AH	DH	AH	DH
			mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP	mg kg ⁻¹ ±DP
93	63.6	Esterol Ni	nd	nd	2,28±0,48	3,10±0,03	2,42±0,23	1,58±0,69	nd	nd
94	67.0	Esterol Ni	0,51±0,15	0,81±0,11	0,95±0,05	1,52±0,15	1,07±0,16	2,15±0,18	1,01±0,10	1,56±0,02
95	68.5	Esterol Ni	0,49±0,08	1,34±0,20	nd	nd	nd	nd	nd	nd

TR – Tempo de retenção em minutos. Ni – não identificado. DP – Desvio padrão. Nd – não detectado.

Figura 3.3. Principais classes químicas dos compostos identificados nos extrativos lipofílicos da madeira de *A. mearnsii* de diferentes idades, antes (AH) e após a hidrólise (DH).



Os principais ácidos graxos saturados identificados em todos os extrativos analisados, antes e após a hidrólise, foram ácido hexadecanoico, ácido octadecanoico, ácido docosanoico, ácido tricosanoico, ácido tetracosanoico e ácido hexacosanoico. Cinco ácidos graxos com número ímpar de átomos de carbono foram identificados nos extrativos lipofílicos, tais como: ácido pentadecanoico, ácido heptadecanoico, ácido heneicosanoico, ácido tricosanoico e ácido pentacosanoico. Além disso, ácido dicarboxílico com número ímpar de átomos de carbono também foi identificado nos quatro extrativos, como o ácido nonanodioico, bem como os ácidos heptanodioico e octanodioico detectado no extrativo, após a hidrólise, da madeira de 10 anos (Tabela 3.1). Esses compostos também foram identificados em extrativos lipofílicos de madeiras do gênero *Corchorus* (Del Río et al., 2009) e *Eucalyptus* (Freire et al., 2002b; Silvério et al., 2007a,b).

Os ácidos graxos insaturados identificados nos quatro extrativos lipofílicos, antes e após a hidrólise, foram o ácido (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoico (ácido linoleico) e o ácido (Z)-octadec-9-enoico (ácido oleico). Esses dois compostos já foram detectados em amostras de depósitos de *pitch* (CRUZ et al., 2006; FREIRE et al., 2002a; GUTIÉRREZ e DEL RÍO, 2005). Os outros ácidos graxos insaturados detectados foram ácido (Z)-hexadec-9-enoico presente nos extrativos de madeira de 4, 7 e 10 anos de idade, o ácido (Z)-heptadec-10-enoico, e (Z)-octadec-11-enoico quantificados apenas após hidrólise nos extrativos de madeira de 4 anos.

Seis α -hidroxiácidos foram identificados nos quatro extrativos analisados: ácido 2-hidroxiheptanoico, ácido 2-hidroxieneicosanoico, ácido 2-hidroxicosanoico, ácido 2-hidroxitricosanoico, ácido 2-hidroxitetracosanoico, ácido 2-hidroxi pentacosanoico. O ácido 2-hidroxicosanoico apresentou alta concentração em todos os extrativos analisados. Outros α -hidroxiácidos foram detectados, como o ácido 2-hidroxi octacosanoico presente nos extrativos da madeira de 4 e 13 anos e ácido 2-hidroxi hexadecanoico presente nos extrativos da madeira de 13 anos. Em estudo realizado com extrativos de madeira de *E. urograndis* e *E. camaldulensis* foi verificado somente a presença do ácido 2-hidroxitetracosanoico após a hidrólise (GUTIÉRREZ *et al.*, 1999; SILVÉRIO *et al.*, 2007a,b). Esses compostos já foram detectados em amostras de depósitos de *pitch* (CRUZ *et al.*, 2006; FREIRE *et al.*, 2002a; GUTIÉRREZ *et al.*, 2005).

Alguns ω -hidroxiácidos também foram detectados nos quatro extrativos estudados, como o ácido 22-hidroxicosanoico, ácido 23-hidroxitricosanoico e ácido 24-hidroxitetracosanoico. A presença desses compostos também foi detectada em análise de extrativos de madeira de eucalipto (BARBOSA *et al.*, 2005; FREIRE *et al.*, 2002b; SILVÉRIO *et al.*, 2007a,b) e em amostras de depósitos de *pitch* (CRUZ *et al.*, 2006; FREIRE *et al.*, 2002a).

O ácido 23-hidroxitricosanoico ainda não foi encontrado em extrativos de madeira de eucalipto, porém foi detectado em amostras de depósitos de *pitch* (CRUZ *et al.*, 2006; FREIRE *et al.*, 2002a). Esse resultado indica que esse composto é proveniente de extrativos, porém em baixas quantidades.

Como pode ser visto na Tabela 3.2, a concentração de ácidos graxos variou de 27,11 mg kg⁻¹ (extrativos de madeira de 7 anos antes da hidrólise) a 95 mg kg⁻¹ (extrativos de madeira de 10 anos após hidrólise), dentre os quatro extrativos analisados. Esses valores são inferiores quando comparados aos teores encontrados em extrativos da madeira de *E. grandis* (~300 mg kg⁻¹) (BARBOSA *et al.*, 2005), *E. globulus* (~600 mg kg⁻¹) (FREIRE *et al.*, 2002b), *E. urophylla* (~338 mg kg⁻¹), *E. urograndis* (~ 946 mg kg⁻¹) e *E. camaldulensis* (~ 1070 mg kg⁻¹) (SILVÉRIO *et al.*, 2007a,b). Em relação à formação de depósitos de *pitch*, essa é uma grande vantagem da madeira de *A. mearnsii* em relação às madeiras de eucalipto.

Tabela 3.2. Principais classes químicas dos compostos identificados nos extrativos lipofílicos da madeira de *A. mearnsii* de 4, 7, 10 e 13 anos, antes e após a hidrólise. AH – antes da hidrólise e DH- após a hidrólise.

Classe química	Madeira de 4 anos		Madeira de 7 anos		Madeira de 10 anos		Madeira de 13 anos	
	AH	DH	AH	DH	AH	DH	AH	DH
Ácidos graxos	32,5	82,2	27,1	78,7	31,3	95,0	27,7	57,1
Saturados	12,4	30,6	11,3	34,2	20,1	53,1	15,4	27,6
Insaturados	7,99	25,8	5,96	23,9	5,29	17,5	5,87	15,3
Hidroxiácidos	12,1	25,8	9,84	20,5	5,96	24,5	6,48	14,2
Compostos aromáticos	0,75	9,78	1,27	7,26	2,68	9,96	4,11	13,2
Ácidos aromáticos	0,31	3,86	0,89	4,50	0,66	4,47	0,75	5,51
Outros	0,44	5,92	0,38	2,76	2,02	5,49	3,36	7,72
Álcoois alifáticos de cadeia longa	0	0,74	0,42	2,52	0,78	3,46	0	1,46
< C20	0	0,74	0	0,75	0,27	0,76	0	0,18
> C20	0	0	0,42	1,77	0,51	2,70	0	1,28
Esteróis	20,5	37,5	23,6	33,8	26,9	55,7	37,2	42,9
Hidrocarbonetos	0	0	0,30	0,73	1,46	2,62	0,95	1,12
Outros identificados	68,8	0,28	94,6	1,69	67,9	0,44	15,5	0,75
Outros não identificados	1,43	1,90	1,47	3,13	0,71	0,7	0,25	0,13
Total	124	132,5	148,7	127,7	131,9	167,9	85,7	116,7
Compostos identificados (%)	98,9	98,6	99,0	97,6	99,5	99,6	99,7	99,9

Os esteróis representam a segunda classe química predominante em todos os extrativos da madeira de *A. mearnsii*, como pode ser observado na Figura 3.3 e Tabela 3.2. Resultados semelhantes foram encontrados em estudos relacionados à análise de extrativos lipofílicos obtidos da madeira de eucalipto (BARBOSA *et al.*, 2005; FREIRE *et al.*, 2002b; GUTIÉRREZ *et al.*, 1999; SILVÉRIO *et al.*, 2007a,b). Entretanto, um estudo detalhado dos espectros de massas revelou que nenhum dos esteróis é o β -sistosterol ou β -sitostanol, como ocorre nos extrativos lipofílicos da madeira de eucalipto.

Embora tenha sido a segunda maior classe química presente nos extrativos, a concentração dos esteróis variou de 20,53 mg kg⁻¹ (extrativos de madeira de 4 anos antes da hidrólise) a 55,75 mg kg⁻¹ (extrativos de madeira de 10 anos após a hidrólise). Esses valores são inferiores quando comparados aos valores encontrados em extrativos de madeira de *E. urograndis*, que variou de ~650.7 mg kg⁻¹ (antes da hidrólise) a ~800 mg kg⁻¹ (após hidrólise) (SILVÉRIO *et al.*, 2007a).

Estudos realizados com outras espécies de madeira de eucalipto também encontraram valores superiores de esteróis, tais como: 645 mg kg⁻¹ para *E. globulus*, 800 mg kg⁻¹ para *E. urograndis*, 274 mg kg⁻¹ para *E. urophylla* e 686 mg kg⁻¹ para *E. camaldulensis* (GUTIERREZ *et al.*, 1999; SILVÉRIO *et al.*, 2007b). Considerando a formação de depósitos de *pitch* na indústria de papel e celulose, essa constitui uma vantagem da madeira de *A. mearnsii* em relação às madeiras de eucalipto, uma vez que esteróis já foram detectados em depósitos de *pitch*. (CRUZ *et al.*, 2006; FREIRE *et al.*, 2002a; GUTIÉRREZ e Del Río, 2005).

Os compostos aromáticos representam a terceira maior classe química quantificada nos extrativos lipofílicos da madeira de *A. mearnsii* (Figura 3.3 e Tabela 3.2). Os principais compostos identificados dessa classe foram 4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído, 4-hidroxi-3-metoxiacetofenona, 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído. Em adição a esses compostos, quatro ácidos aromáticos foram identificados e quantificados em todos os extrativos analisados, que incluem ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzoico, ácido 1,4- benzoldicarboxílico, 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico e ácido *trans*-ferúlico. A concentração dos compostos aromáticos variou de 0,75 mg kg⁻¹ (extrativos de madeira de 4 anos antes da hidrólise) a 13,23 mg kg⁻¹ (extrativos de madeira de 13 anos após a hidrólise). Esses valores são semelhantes aos reportados em análise de extrativos de madeira de eucalipto (FREIRE *et al.*, 2002b; SILVÉRIO *et al.*, 2007a,b; SILVESTRE *et al.*, 1999).

Álcoois graxos de cadeia longa foram detectados em pequenas quantidades nos extrativos lipofílicos das quatro madeiras de *A. mearnsii* de diferentes idades. Os principais

compostos identificados em todos os extrativos foram tetracosan-1-ol e hexacosan-1-ol. Octan-1-ol, dodecan-1-ol, tridecan-1-ol (apenas nos extrativos da madeira de 10 anos), hexadecan-1-ol e octadecan-1-ol também foram identificados nos extrativos da madeira de 7 e 10 anos. O octacosan-1-ol foi quantificado nos extrativos de madeira de 7, 10 e 13 anos de idade. A quantidade desses compostos nos quatro extratos variou de 0 a 3,46 mg kg⁻¹ (Tabela 3.2). Esses compostos foram identificados em extrativos lipofílicos da madeira de eucalipto em trabalhos anteriores (FREIRE *et al.*, 2002b; SILVÉRIO *et al.*, 2007a, b; SILVESTRE *et al.*, 1999), mas em concentrações significativamente superiores aos valores encontrados para a madeira de *A. mearnsii*. Por outro lado, esses compostos não foram detectados em depósitos de *pitch*.

Os hidrocarbonetos representam uma pequena fração dos compostos presentes nos extrativos lipofílicos da madeira de 7, 10 e 13 anos. Esses compostos não foram detectados nos extrativos da madeira de 4 anos. Essa classe de compostos já foi detectada em extrativos de madeiras de eucalipto (FREIRE *et al.*, 2002b; SILVÉRIO *et al.*, 2007a, b; SILVESTRE *et al.*, 1999) e em depósitos de *pitch* (Cruz *et al.*, 2006; Freire *et al.*, 2002a; Gutiérrez e Del Río, 2005). Contudo, as concentrações de hidrocarbonetos obtidas nos três extrativos de madeira de *A. mearnsii* foram inferiores às relatadas na análise de extrativos de madeiras de eucalipto.

3.4 Conclusão

O presente estudo revelou que as madeiras de *A. mearnsii* com idades de 7, 10 e 13 anos apresentam teores de extratos lipofílicos e composição química qualitativa e quantitativa muito semelhantes. Além disso, foi possível verificar que nestas idades, estes extratos lipofílicos são muito similares aos extratos de *E. globulus*, do ponto de vista qualitativo e quantitativo. Este trabalho mostrou também que madeiras de *A. mearnsii* com mais de 7 anos podem gerar menos problemas com depósitos de *pitch*, nas indústrias de papel e celulose.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (420637 / 2016-8) pelo apoio financeiro de bolsas de pesquisa. Os autores também agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) (APQ-01429-16), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) pela infraestrutura fornecida. Os autores agradecem à empresa Tanac SA pelo envio das amostras.

3.5 Referências

- BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; CRUZ, M. P.; Composição química de extrativos lipofílicos e polares de madeira de *Eucalyptus grandis*. **Science & Engineering Journal**, v.15, n.2, p.13-20, 2005.
- BLANCHETTE, R.A., BURNES, T.A., Farrell, R.L., & Iverson, S., 1998. *U.S. Patent No. 5,766,926*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- GRASEL, Fábio dos S.; BEHRENS, Michele C.; STRASSBURGER, Débora; *et al.* Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity of *Acacia mearnsii* proanthocyanidin loaded plga microparticles. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 1, p. 239–250, 2019.
- BENOUADAH, Nacera; PRANOVICH, Andrey; ALIOUCHE, Djamel; *et al.* Analysis of extractives from *Pinus halepensis* and *Eucalyptus camaldulensis* as predominant trees in Algeria. **Holzforchung**, v. 72, n. 2, p. 97–104, 2018.
- CHAN, Julian Moreno; DAY, Philip; FEELY, John; *et al.* *Acacia mearnsii* industry overview: current status, key research and development issues. **Southern Forests: a Journal of Forest Science**, v. 77, n. 1, p. 19–30, 2015.
- CRUZ, Mariluze P.; BARBOSA, Luiz C. A.; MALTHA, Célia R. A.; *et al.* Caracterização química do “pitch” em indústria de celulose e papel de *Eucalyptus*. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 459–466, 2006.
- DEL RÍO, J.C., MARQUES, G., RODRÍGUEZ, I.M., Gutiérrez, A. Chemical composition of lipophilic extractives from jute (*Corchorus capsularis*) fibers used for manufacturing of high-quality paper pulps. **Ind. Crop. Prod.** 30, 241-249, 2009.
- DEL RÍO, José C; GUTIÉRREZ, Ana; GONZÁLEZ-VILA, Francisco J; *et al.* Characterization of organic deposits produced in the kraft pulping of *Eucalyptus globulus* wood. **Journal of Chromatography A**, v. 823, n. 1–2, p. 457–465, 1998.
- FANG, G.G., BALODIS, V., WANG, J.X., Clark, N.B. Kraft pulping properties of *Acacia mearnsii* and *A. silvestris*. In *ACIAR Proceedings Series* Australian Centre for International Agricultural Research. 35, 145-150, 1991.
- FARRELL, Roberta L.; BLANCHETTE, Robert A.; BRUSH, Theresa S.; *et al.* Cartapip™: a biopulping product for control of pitch and resin acid problems in pulp mills. **Journal of Biotechnology**, v. 30, n. 1, p. 115–122, 1993.
- FREIRE, Carmen S. R.; SILVESTRE, Armando J. D.; PEREIRA, Cláudia C. L.; *et al.* New lipophilic components of pitch deposits from an *eucalyptus globulus* ecf bleached kraft pulp mill. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 22, n. 1, p. 55–66, 2002a.

FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D.; NETO, C. P.; Identification of new hydroxy fatty acids and ferulic acid ester in the wood of *Eucalyptus globulus*, **Holzforshung**, v. 56, n.2, p.143-149, 2002b.

FREIRE, C. S. R.; PINTO, P. C. R.; SANTIAGO, A. S.; SILVESTRE, A. J. D.; EVTUGUIN, D. V.; NETO, C. P.; Comparative study of lipophilic extractives of hardwoods and corresponding ECF bleached Kraft pulps. **BioResources**, v.1, n.1,p. 3-17, 2006.

GRASEL, F. S.; MARCELO, M. C. A.; FERRÃO, M. F. Development of an inexpensive, practical and non-destructive methodology based on digital images from a scanner for the classification of commercial tannins from *Acacia mearnsii*. **Analytical Methods**, v. 9, n. 26, p. 3977–3982, 2017.

GUTIÉRREZ, Ana; DEL RÍO, José C; GONZÁLEZ-VILA, Francisco J; *et al.* Analysis of lipophilic extractives from wood and pitch deposits by solid-phase extraction and gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 823, n. 1–2, p. 449–455, 1998.

GUTIÉRREZ, A.; RÍO, J.C. del; GONZÁLEZ-VILA, F.J.; *et al.* Chemical Composition of Lipophilic Extractives from *Eucalyptus globulus* Labill. Wood. **Holzforshung**, v. 53, n. 5, 1999.

GUTIÉRREZ, A. *et al.* The biotechnological control of pitch in paper pulp manufacturing. **Trends in Biotechnology**, v. 19, n. 9, p. 340–348, 2001.

GUTIÉRREZ, ANA; DEL RÍO, JOSÉ C. Chemical characterization of pitch deposits produced in the manufacturing of high-quality paper pulps from hemp fibers. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 13, p. 1445–1450, 2005.

GUTIÉRREZ, Ana; DEL RÍO, José C.; MARTÍNEZ, Angel T. Microbial and enzymatic control of pitch in the pulp and paper industry. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 82, n. 6, p. 1005–1018, 2009.

MENEZES, C M; BEN DA COSTA, A; RENNER, R R; *et al.* Direct determination of tannins in *Acacia mearnsii* bark using near-infrared spectroscopy. **Anal. Methods**, v. 6, n. 20, p. 8299–8305, 2014.

MUNERI, A. Kraft Pulping Properties of *Acacia mearnsii* and *Eucalyptus grandis* Grown in Zimbabwe. **The Southern African Forestry Journal**, v. 179, n. 1, p. 13–19, 1997.

NICHOLSON, C.R.L. The pulping and mechanical properties of black wattle (*Acacia mearnsii*) timber. Annual Research Report-Institute for Commercial Forestry Research, 247-255, 1991.

SANTOS, António; ANJOS, Ofélia e SIMOES, Rogério. Avaliação da Qualidade do Papel Produzido com Fibra de *Acacia* spp. **Silva Lusitana**, 2005, vol.13, n.2, p.249-266, 2005

SILVÉRIO, Flaviano O.; BARBOSA, Luiz C.A.; MALTHA, Célia R.A.; *et al.* Effect of storage time on the composition and content of wood extractives in *Eucalyptus* cultivated in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 4878–4886, 2008.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; GOMIDE, J. L.; REIS, F. P., E PILÓ-VELOSO; D., MALTHA, C.R.A.; SILVESTRE, A.J.D., Characterization of lipophilic wood extractives from clones of *Eucalyptus urograndis* cultivate in Brazil. **Bioresources**, v.2, n.2, p.157-168. 2007a.

SILVÉRIO, F.O.; BARBOSA, ,L.C.O.; SILVESTRE, A.J. D., PILÓ-VELOSO, D.; GOMIDE, J.L., Comparative study on the chemical composition of lipophilic fractions from three wood tissues of Eucalyptus species by gas chromatography-mass spectrometry analysis. **J Wood Sci**, v.53, p.533–540, 2007b.

SILVESTRE, A. J. D., PEREIRA, C. C. L., NETO, C. P., EVTUGUIN, D. V., DUARTE, A. C., CAVALEIRO, J. A. S., FURTADO, F. P.; Chemical composition of pitch deposits from an ECF Eucalyptus globulus bleached kraft pulp mill: its relationship with wood extractives and additives in process streams. **Appita Journal**. v.52, n.5, p.375-382, 1999.

SUNDBERG, Anna; STRAND, Anders; VÄHÄSALO, Lari; *et al.* Phase Distribution of Resin and Fatty Acids in Colloidal Wood Pitch Emulsions at Different pH-Levels. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 30, n. 6, p. 912–919, 2009.

Tappi T 264 cm-97.Preparation of wood for chemical analysis. Atlanta: Tappi Press, 1997.

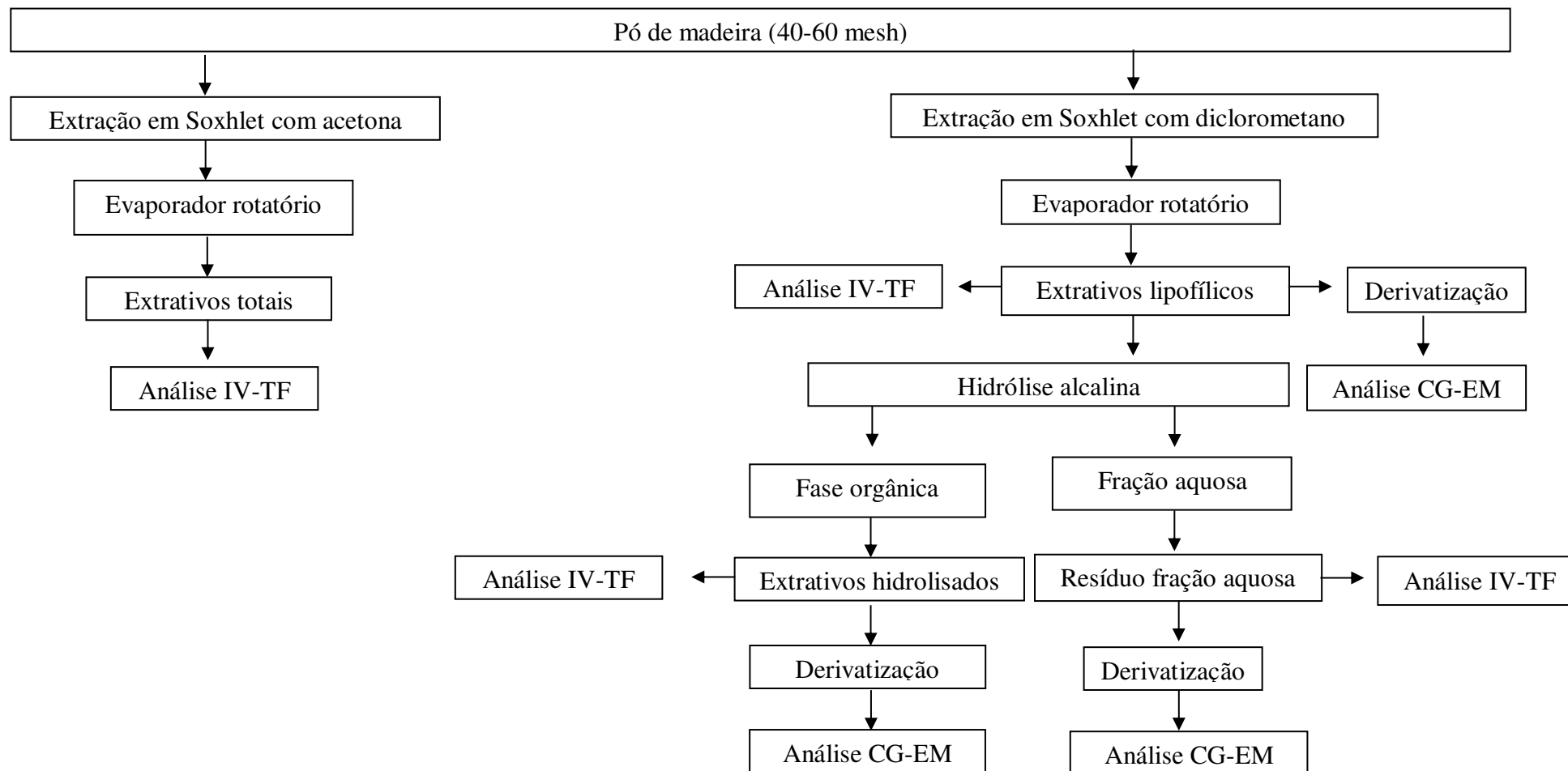
VAN BEEK, Teris A.; KUSTER, Bram; CLAASSEN, Frank W.; *et al.* Fungal bio-treatment of spruce wood with *Trametes versicolor* for pitch control: Influence on extractive contents, pulping process parameters, paper quality and effluent toxicity. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 2, p. 302–311, 2007.

Considerações Finais

Na primeira etapa do estudo, referente à caracterização realizada com madeira de quatro anos de idade, pode-se verificar que a concentração dos constituintes presentes nos extrativos de *A. mearnsii* foi inferior à concentração dos compostos presentes em extrativos de madeira de eucalipto determinada em estudos anteriores, principalmente o teor de ácidos graxos e esteróis. Resultados semelhantes foram encontrados na caracterização de extrativos lipofílicos realizada com madeira de *A. mearnsii* de 4, 7, 10 e 13 anos. Isso indica que a madeira de *A. mearnsii* apresenta características favoráveis no que se refere à formação de depósitos de *pitch*.

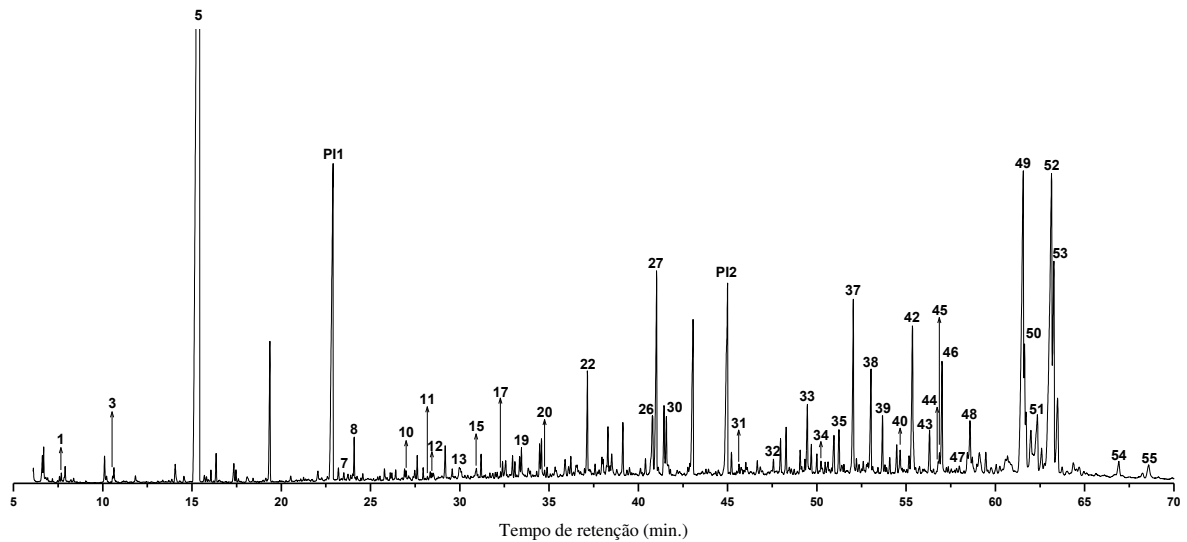
As madeiras provenientes de árvores de 7, 10 e 13 anos apresentaram teores de extrativos equivalentes ao teor de extrativos de madeira de *E. globulus*, sendo considerada a principal fonte de matéria-prima na indústria de papel e celulose. Além disso, apresentaram semelhança na quantificação e identificação dos constituintes presentes nos extrativos, diferentemente da madeira de 4 anos. Essas idades de colheita de madeira de *A. mearnsii* são parâmetros importantes a serem considerados pela indústria, tendo em vista a menor propensão a problemas de depósitos *pitch*.

Os resultados obtidos neste estudo confirmam que a madeira de acácia-negra apresenta grande potencial como fonte de matéria prima na indústria de papel e celulose e com isso, verifica-se a necessidade de realizar mais estudos relacionados à sua composição química, bem como estudos de silvicultura e melhoramento genético. Nesse sentido, a madeira de acácia-negra poderá atingir produtividade em qualidade e quantidade de forma semelhante ou superior à madeira de eucalipto e dessa forma, ser mais aproveitada pela indústria brasileira.

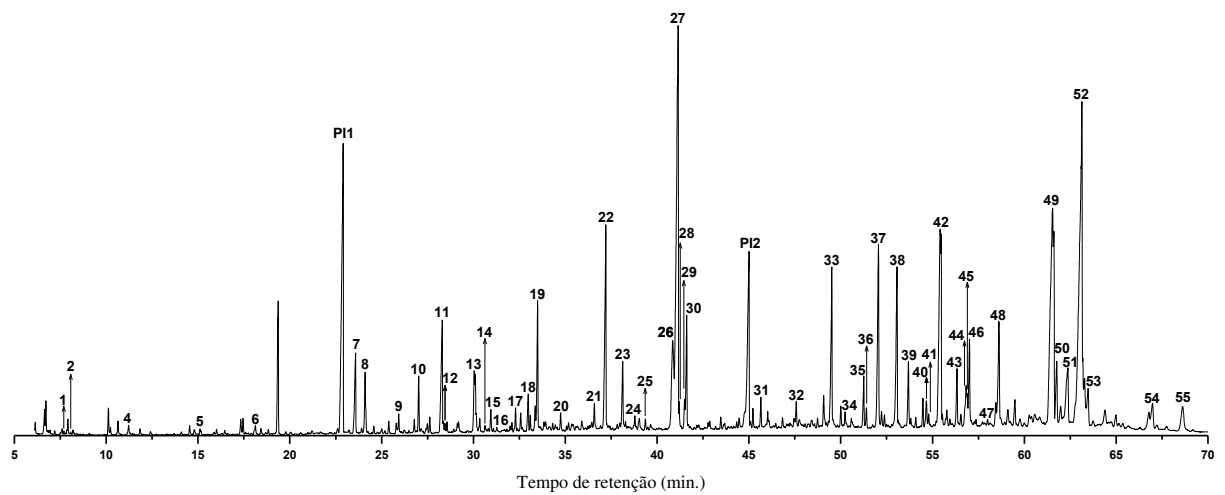
Apêndice A – Fluxograma do procedimento experimental descrito no capítulo 2.

Apêndice B – Cromatogramas

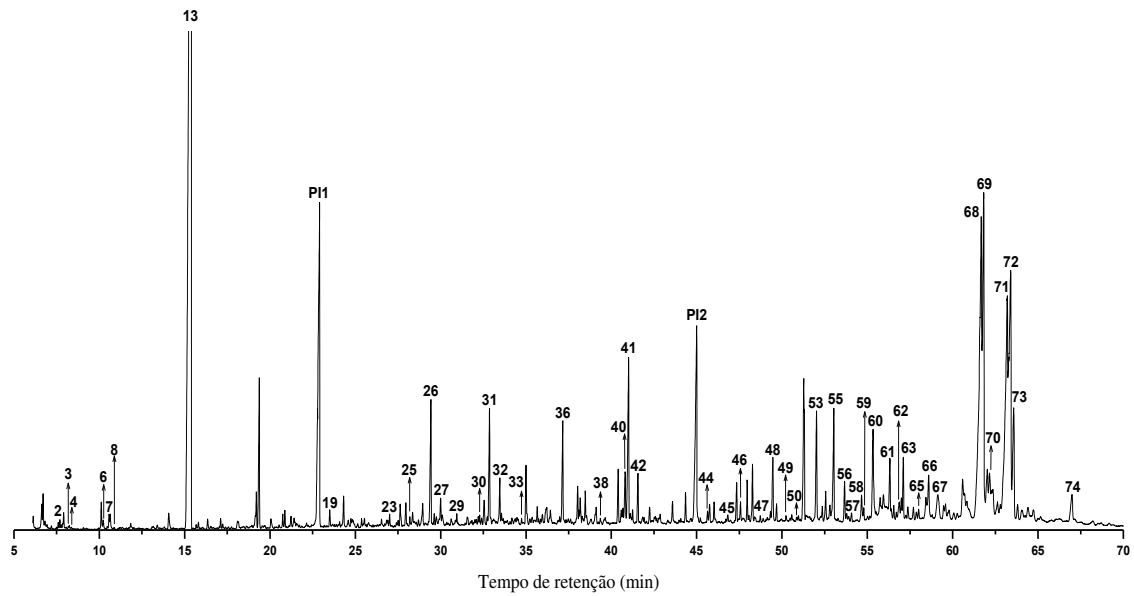
Cromatograma de íons totais de extrativos lipofílicos derivatizados de *A. mearnsii* de 4 anos de idade, antes da hidrólise. PI1 e PI2 são padrões internos.



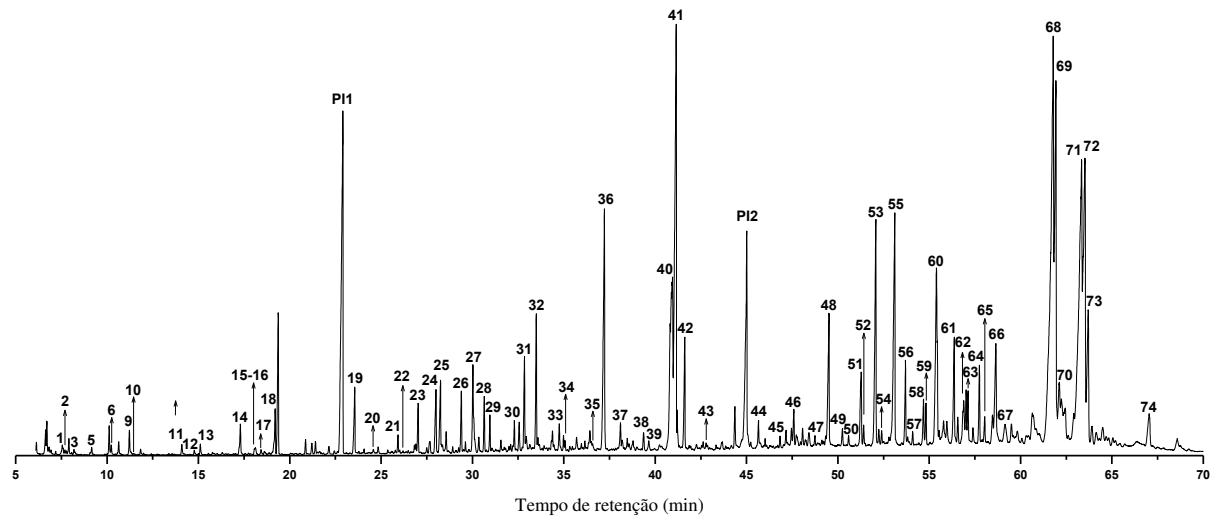
Cromatograma de íons totais de extrativos lipofílicos derivatizados de *A. mearnsii* de 4 anos de idade, após a hidrólise. PI1 e PI2 são padrões internos.



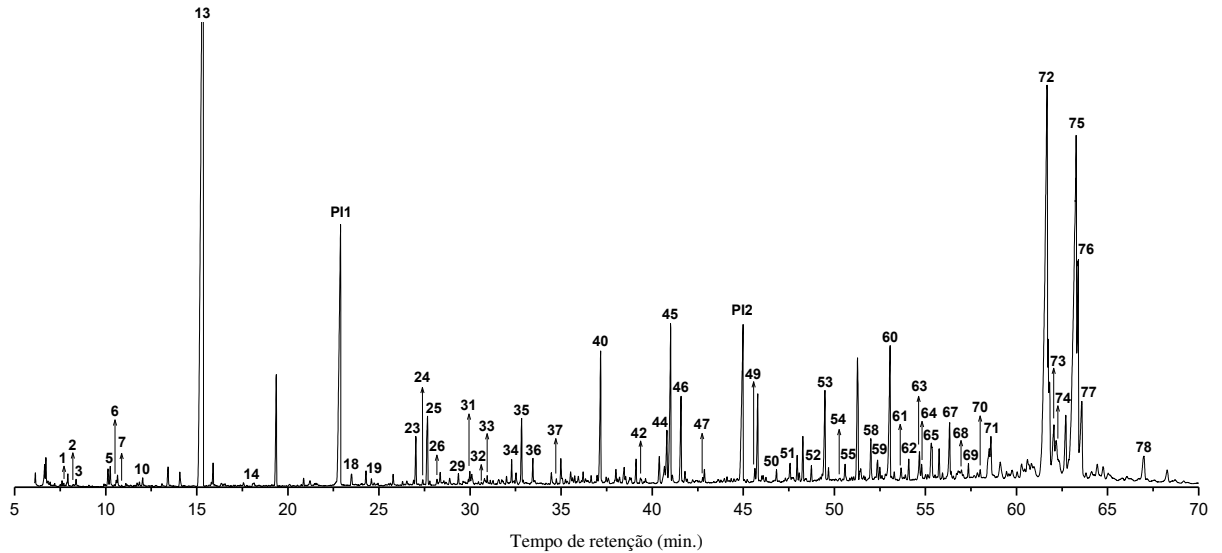
Cromatograma de íons totais de extrativos lipofílicos derivatizados de *A. mearnsii* de 7 anos de idade, antes da hidrólise. PI1 e PI2 são padrões internos.



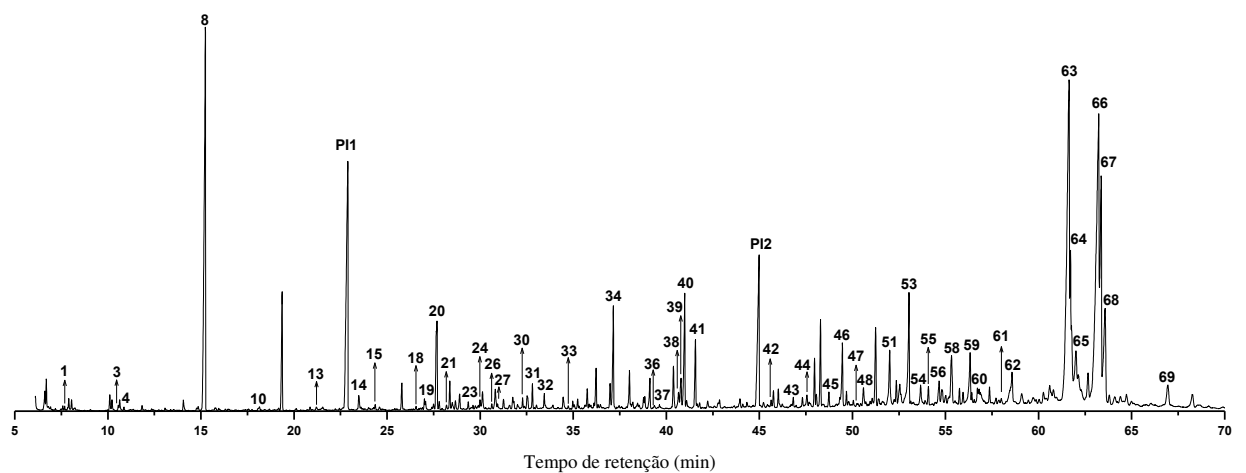
Cromatograma de íons totais de extrativos lipofílicos derivatizados de *A. mearnsii* de 7 anos de idade, após a hidrólise. PI1 e PI2 são padrões internos.



Cromatograma de íons totais de extrativos lipofílicos derivatizados de *A. mearnsii* de 10 anos de idade, antes da hidrólise. PI1 e PI2 são padrões internos.



Cromatograma de íons totais de extrativos lipofílicos derivatizados de *A. mearnsii* de 13 anos de idade, antes da hidrólise. PI1 e PI2 são padrões internos.



Cromatograma de íons totais de extrativos lipofílicos derivatizados de *A. mearnsii* de 13 anos de idade, após a hidrólise. PI1 e PI2 são padrões internos.

