

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Flaviano Oliveira Silvério

Caracterização de extrativos de madeira de
eucalyptus e depósitos de *pitch* envolvidos na
fabricação de celulose e papel

Belo Horizonte
2008

UFMG 692^a
T. 278^a

Flaviano Oliveira Silvério

**Caracterização de extrativos de madeira de
eucalyptus e depósitos de *pitch* envolvidos na
fabricação de celulose e papel**

Tese apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais como
requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Ciências - Química.

Belo Horizonte
2008

Silvério, Flaviano Oliveira

Caracterização de extrativos de madeira de *eucalyptus* e depósitos de *pitch* envolvidos na fabricação de celulose e papel./ Flaviano Oliveira Silvério, 2008.

xx, 157 p.: il.

Orientadora: Dorila Piló Veloso
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

1.Química Orgânica - Teses 2.Pitch - Teses
3.Extrativos de madeira - Teses 4.Pirólise - Teses
I.Veloso, Dorila Piló, Orientadora II.Título.

CDU:043

Sumário

	Página
Agradecimentos.....	vi
Apresentação.....	vii
Lista de Tabelas.....	viii
Lista de Figuras.....	ix
Resumo.....	xiii
Abstract.....	xv
Artigos publicados e submetidos.....	xvii
Resumos publicados em Anais e Congressos.....	xviii
Lista de Abreviaturas.....	xix
Capítulo 1 - Introdução geral.....	1
1. O Setor de papel e celulose no mundo.....	1
1.1. A produção industrial de celulose e papel.....	3
1.2. Composição química da madeira.....	4
1.2.1. Celulose.....	4
1.2.2. Hemicelulose.....	5
1.2.3. Lignina.....	5
1.2.4. Extrativos da madeira.....	6
1.2.4.1. Componentes alifáticos.....	6
1.2.4.2. Terpenos, Terpenóides e Esteróides.....	7
1.2.4.3. Compostos aromáticos.....	9
1.2.4.4. Extrativos solúveis em água.....	10
1.2.5. Componentes inorgânicos.....	10
1.3. Considerações sobre análise dos extrativos.....	11
1.3.1. Determinação dos extrativos totais.....	11
1.3.2. Determinação das classes de componentes nos extrativos.....	11
1.3.2.1 - Cromatografia em fase gasosa (CG).....	12
1.3.2.2. Cromatografia Líquida de Alta Performance (CLAE).....	12
1.3.2.3. Cromatografia com Fluido Supercrítico (CFS).....	13
1.3.2.4. Cromatografia em Camada Delgada (CCD).....	13
1.3.2.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	13
1.3.3. Análises de componentes individuais por Cromatografia Gasosa (CG).....	14

1.3.3.1. Derivatização.....	14
1.3.3.2. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.....	16
1.4. - Análise de manchas de impurezas em polpa celulósica.....	16
1.5 - A pirólise analítica.....	17
Pirolisador de microforno.....	19
Pirolisador de Ponto de Curie (PC).....	19
Pirolisador resistivamente aquecido.....	20
1.5.1 - Aspectos Gerais da Pirólise.....	21
1.6 – Estudo quimiométrico.....	22
1.6.1 - A matriz de dados.....	23
1.6.2 - Padronização e escalonamento.....	24
1.6.3 - Medidas de Similaridades.....	25
1.6.3.1 - Covariância e correlação.....	25
1.6.3.2 - Medidas de distâncias.....	26
1.6.4 - Análise de agrupamento hierárquico (HCA).....	26
1.6.5 - Análise de componentes principais (PCA).....	27
Capítulo 2 – Metodologia de Extração e Determinação do Teor de Extrativos em	
Madeiras de Eucalipto.....	29
2.1. Introdução.....	29
2.2. Material e métodos.....	31
2.2.1. Procedência das madeiras utilizadas.....	31
2.2.2. Análise do tempo de extração da madeira.....	32
2.2.3. Análise do teor de extrativos.....	32
2.2.4. Análise por espectroscopia no infravermelho.....	33
2.3. Resultados e discussão.....	33
2.3.2. Análise dos extratos por espectroscopia no infravermelho.....	36
2.4. Conclusões.....	39
Capítulo 3 - Estudo comparativo de extratos lipofílicos de madeira de <i>Eucalyptus</i>	
<i>camaldulensis</i>, <i>E. urograndis</i> e <i>E. urophylla</i> por cromatografia gasosa e espectrometria	
de massas (CG-EM).....	41
3.1. Introdução.....	41
3.2. Material e métodos.....	42
3.2.1. Amostras.....	42
3.2.2. Extração.....	43

3.2.3. Hidrólise alcalina.....	43
3.2.4. Derivatização.....	43
3.2.5. Análise por CG-EM.....	44
3.3. Resultados e discussão.....	44
3.4. Conclusões.....	69
Capítulo 4 - Caracterização de extrativos lipofílicos de quatro clones de <i>Eucalyptus urograndis</i> cultivados no Brasil.....	70
4.1. Introdução.....	70
4.2. Material e métodos.....	71
4.2.1. Amostras.....	72
4.2.2. Extração.....	72
4.2.3. Hidrólise alcalina.....	73
4.2.4. Derivatização.....	73
4.2.5. Análise por CG-EM.....	73
4.3. Resultados e discussão.....	74
4.4. Conclusões.....	82
Capítulo 5 - Efeito do Tempo de Estocagem da Madeira no Conteúdo e na Composição de Extrativos de Madeira de <i>Eucalyptus</i> Cultivado no Brasil.....	84
5.1. Introdução.....	84
5.2. Material e métodos.....	86
5.2.1. Amostra.....	86
5.2.2. Extração.....	86
5.2.2.1 Hidrólise alcalina.....	87
5.2.2.2 Derivatização.....	87
5.2.2.3 Análise por CG-EM.....	88
5.2.2.4 Análise da Componente Principal (PCA).....	88
5.3. Resultados e discussão.....	89
5.3.1 Avaliação do tempo de estocagem da madeira.....	89
5.3.1.1. Teste de secagem da madeira.....	89
5.3.1.1 Extrativos lipofílicos da madeira.....	90
5.4. PCA.....	99
5.4.1. PCA dos extratos de madeira após a hidrólise.....	99
5.4.2. PCA dos extratos de madeira após a hidrólise.....	100
5.5. Conclusões.....	102

Capítulo 6 - Determinação de Fontes de Impurezas em Polpa de Papel por Pi-CG-EM e PCA.....	103
6.1. Introdução.....	103
6.2. Materiais e métodos.....	105
6.2.1. Descrição das amostras.....	105
6.2.2. Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massa (Pi-CG-EM)	105
6.2.3. Aplicação da PCA.....	106
6.3. Resultados e discussão.....	106
6.3.1. Avaliação da temperatura ideal de pirólise.	106
6.3.2. Pirólise de materiais de referência.....	107
6.3.3. Pirólise de extratos lipofílico de madeira de <i>E. urograndis</i>	108
6.3.4. Pirólise de polpa branqueada.....	108
6.3.5. Pirólise de amostras poliméricas coletadas em diferentes partes da fábrica.....	110
6.3.6. Pirólise de amostras de aditivos utilizados pela fábrica de polpa de celulose e papel.....	111
6.3.7. Caracterização de manchas de impurezas em polpa celulósica.....	113
6.3.8. PCA.....	117
6.3.8.1 PCA das amostras de impurezas.....	117
6.3.8.2. PCA das amostras com e sem tetrafluoreteno.....	120
6.3.8.3. PCA das amostras de aditivos de pintas em polpa.	122
6.4. Conclusões.....	123
Capítulo 7 - Comparação entre Pi-CG-EM e Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Pintas de Impurezas em Polpa Celulósica e Borrachas.....	124
7.1. Introdução.....	124
7.2. Materiais e métodos.....	125
7.2.1. Descrição das amostras.....	125
7.2.2. Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Pi-CG-EM).....	126
7.2.3. Análise por espectroscopia no infravermelho (IV)	126
7.3. Resultados e discussão.....	127
7.3.1 - Avaliação das modificações química nas borrachas.....	127
7.3.2. Análise de amostras reais de impurezas.....	129
7.3.3. Análise de amostras de <i>pitch</i> coletadas da fábrica de polpa de celulose.....	137

7.4. Conclusões.....	139
Conclusão geral.....	140
Referências.....	141
Anexo 1 – Artigos publicados.....	152

Agradecimento

A Deus, que em todos os momentos me fez sentir a sua presença. E por tudo que Ele tem me proporcionado e em especial pelo que não sou capaz de reconhecer.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

À Universidade Federal de Minas Gerais e ao Departamento de Química, pela oportunidade de concedida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudo.

Ao professor Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, por sua orientação e segurança em momentos de dificuldade demonstrada ao longo deste trabalho.

À professora Doria Piló-Veloso por sua orientação e confiança demonstrada ao longo deste trabalho.

Ao professor Paulo Henrique Fidêncio pelas sugestões e apoio durante o desenvolvimento do trabalho de pesquisa.

Aos técnicos Márcio e José Luiz pela disposição em ajudar sempre que se fizeram necessário.

A minha família que mesmo distante sempre foi presença viva nos momentos de dificuldade.

E, principalmente a Gevany, minha melhor amiga e esposa, que em todos os momentos me apoiou com seu terno ombro e aconchegante colo.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram de forma positiva para a realização deste trabalho e que, por descuido de minha parte, não foram citados.

Apresentação

Nesta tese, uma introdução geral foi elaborada, visando destacar os aspectos mais relevantes da ampla química da madeira. As metodologias empregadas foram discutidas buscando destacar suas tendências atuais e desenvolvimentos.

Do primeiro ao terceiro capítulo, são apresentados os trabalhos relacionados à composição química dos extrativos lipofílicos da madeira, bem como os aspectos relacionados à formação do *pitch*.

O quarto capítulo mostra os resultados das pesquisas relacionadas à influência do tempo de estocagem da madeira após corte no conteúdo de extrativo lipofílicos, com a discussão da relação entre este parâmetro e a formação de *pitch*. Para explorar mais os dados obtidos, foram utilizadas técnicas de análises multivariadas (análise da componente principal).

No quinto capítulo, apresentam-se a pirólise analítica para investigação das pintas de impurezas encontradas nas polpas de celulose e a análise de componente principal para se verificar a similaridade entre os pirogramas de contaminações semelhantes.

No sexto capítulo confirma-se a metodologia empregada, em que amostras reais foram usadas para investigar a fonte de contaminação da polpa celulósica. Neste trabalho, foram comparados os dados obtidos por pirólise analítica e por espectroscopia no infravermelho.

Cada capítulo foi apresentado no seguinte estilo: uma introdução sucinta e clara, seguida da metodologia, dos resultados e discussão, terminando com as conclusões. As referências citadas são apresentadas ao fim da tese.

Lista de Tabelas

Tabela	página
Tabela 2.1 - Médias dos teores (% m/m) de extrativos na madeira de sete amostras de eucaliptos extraídas com diferentes solventes, durante 6 horas	35
Tabela 3.1. Componentes (mg do composto / kg de madeira seca) identificados no extrato lipofílico, antes e depois da hidrólise, das três espécies de <i>Eucalyptus</i> (<i>E. urograndis</i> , <i>E. camaldulensis</i> e <i>E. urophylla</i>). Os números referem-se aos picos do cromatograma da Figura 3.1	47
Tabela 4.1. Principais classes (mg do composto/Kg de madeira seca) de componentes lipofílicos identificados nos extrativos lipofílicos de madeira dos clones de <i>E. urograndis</i> e seus conteúdo antes e depois da hidrólise alcalina	78
Tabela 5.1. Componentes identificados nos extratos de madeira de <i>Eucalyptus</i> (mg do composto/kg de madeira seca), antes e depois da hidrólises	94
Tabela 5.2 - Componentes (mg do composto/kg de madeira seca) identificados em extratos acetônicos, antes e depois da hidrólise alcalina, de madeira de <i>Eucalyptus</i> cultivado no Brasil. Os números dos picos se referem aos PCAs das Figuras 5.5 (p. 100) e 5.6 (p. 101)	95
Tabelas 6.1 – Principais constituintes identificados por Pi-CG-EM dos extratos lipofílicos de madeira de <i>E. urograndis</i>	109
Tabela 6.2 – Principais constituintes encontrados após a pirólise de polpa Kraft	110
Tabela 6.3 – Principais compostos identificados nas análises por Pi-CG-EM das borrachas de referência coletadas em diferentes partes da fábrica	111
Tabela 6.4 – Principais compostos obtidos pela análise por Pi-CG-EM dos aditivos utilizados na fábrica. Os aditivos ad1, ad2, ad3 ad4 e ad5 correspondem às amostras 33, 34, 35, 36 e 37, respectivamente, no PCA	112
Tabela 6.5 – Resultados das análises por Pi-CG-EM de impurezas em polpa, previamente classificadas visualmente como possíveis manchas de carvão ou resina	115
Tabela 7.1 - Condições de branqueamento utilizadas nas borrachas da fábrica de polpa celulósica.	127
Tabela 7.2 – Identificação dos compostos nas amostras analisadas até o tempo de análise de 50 minutos	134

Lista de Figuras

Figuras	página
Figura 1.1 – Fragmento da estrutura da celulose.	5
Figura 1.2 – Estruturas monoméricas da lignina.	6
Figura 1.3 – Estrutura de alguns compostos alifáticos.	7
Figura 1.4 – Estruturas de alguns esteróides identificados em extrativos da madeira.	9
Figura 1.5 – Estrutura de alguns compostos aromáticos comuns em extrativos da madeira.	9
Figura 1.6 - Estrutura de alguns carboidratos encontrados nos extrativos da madeira.	10
Figura 1.7 – (a) Pirolisador de microforno e (b) pirolisador de Ponto de Curie. Figuras adaptadas de Wampler (1995).	18
Figura 1.8 – Matriz constituída por <i>m</i> objetos e <i>n</i> variáveis.	24
Figura 1.9 – Representação de um dendograma.	26
Figura 2.1 – Teores de extrativos de <i>E. urophylla</i> x <i>E. grandis</i> (clone E) obtidos em acetona, tolueno:etanol (2:1), clorofórmio e diclorometano, em função do tempo de extração (a); porcentagem da extração (b), em função do tempo total (24 horas).	34
Figura 2.2 – Espectros no infravermelho de extrativos do <i>E. urophylla</i> obtidos em diclorometano (A), clorofórmio (B), tolueno:etanol (C) e acetona (D)	37
Figura 2.3 – Espectros no infravermelho de extratos de <i>E. urophylla</i> ressuspendidos em diclorometano: obtidos em tolueno:etanol (A - fração polar e C - fração lipofílica) e acetona (B - fração polar e D – fração lipofílica).	39
Figura 3.1. Cromatograma de íons totais do extrato de madeira de <i>E. urograndis</i> em diclorometano: PI1 e PI2: padrões internos (ácido hexadecanodióico e tetracosano, respectivamente).	46
Figura 3.2 – Principais classes de compostos presentes nos extratos lipofílicos das espécies de eucaliptos investigadas. Antes (AH) e depois (DH) da hidrólise alcalina. AL álcool graxos; AG ácidos graxos; ES esteróides.	49
Figura 3.3 – Espectro de massas do ácido tetracosanóico derivatizado com TMS.	50
Figura 3.4 – Fragmentação do ácido tetradecanóico derivatizado com TMS originando os íons <i>m/z</i> 117, <i>m/z</i> 132 e <i>m/z</i> 145.	51
Figura 3.5 – Espectro de massas do ácido (<i>Z</i>)-octadec-9-enóico derivatizado com TMS.	52
Figura 3.6 – Espectro de massas do ácido (9 <i>Z</i> ,12 <i>Z</i>)-octadeca-9,12-dienóico derivatizado com TMS.	53

Figura 3.7 – Espectro de massas do ácido 22-hidroxidocosanóico.	53
Figura 3.8 – Fragmentação originando os íons m/z 204 e 217.	54
Figura 3.9 – Espectro de massas do ácido α -hidroxitetraicosanóico.	55
Figura 3.10 – Fragmentação do ácido α -hidroxitetraicosanóico derivatizado com TMS, que origina os principais íons.	55
Figura 3.11 - Espectro de massas do β -sitosterol derivatizado com TMS.	57
Figura 3.12 – Fragmentação do β -sitosterol derivatizado com TMS, originando o pico m/z 129.	58
Figura 3.13 – Fragmentação do β -sitosterol derivatizado com TMS, que origina o íon $[M-129]^+$	58
Figura 3.14 – Fragmentação alternativa, que origina o pico $[M-129]^+$.	59
Figura 3.15 – Propostas de fragmentação que origina o íon $[M-15]^+$.	60
Figura 3.16 – Fragmentação alternativa que origina o íon $[M-90]^+$.	61
Figura 3.17 – Outras fragmentações do β -sitosterol derivatizado com TMS (Diekman e Djerassi, 1967; Brooks <i>et al.</i> , 1979).	62
Figura 3.18 – Espectro de massas do octadecan-1-ol derivatizado com TMS.	63
Figura 3.19 – Proposta de fragmentação para o octadecan-1-ol derivatizado com TMS.	64
Figura 3.20 – Espectro de massas do ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico derivatizado com TMS.	65
Figura 3.21 – Fragmentações do 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico derivatizado com TMS.	66
Figura 3.22 – Espectro de massas do ácido <i>trans</i> -ferúlico (ácido 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)prop-2-enóico derivatizado com TMS.	67
Figura 3.23 – Espectro de massas do ácido 3,4,5-triidroxibenzóico derivatizado com TMS.	67
Figura 3.24 – Fragmentações do 3,4,5-triidroxibenzóico derivatizado com TMS.	68
Figura 4.1 - Porcentagens de extrativos de quatro híbridos de <i>E. urograndis</i> (Uga, Ugb, Ugc e Ugd) obtidos com dois solventes.	75
Figura 4.2 – Cromatograma de íons totais dos extratos lipofílicos de madeira de <i>Eucalyptus urograndis</i> : Uga, PI-1 e PI-2: padrões internos (ácido hexadecanodióico derivatizado com TMS e tetracosano, respectivamente).	76
Figura 4.3 - Principais classes de compostos identificados nos extratos lipofílicos, antes (AH) e depois (DH) da hidrólise, dos híbridos de <i>E. urograndis</i> (Uga, Ugb, Ugc e Ugd, respectivamente).	77

Figura 4.4 – Ácidos graxos presentes em maior quantidade nos extratos lipofílicos dos híbridos de <i>E. urograndis</i> (Uga, Ugb, Ugc e Ugd) estudado, antes (AH) e depois (DH) da hidrólise, AG < C16 ácidos graxos com menos de 16 átomos de carbono, AG C16-C18 ácidos graxos com 16 a 18 átomos de carbono e AG > 18 ácidos graxos com mais de 18 átomos de carbono.	79
Figura 5.1 – Evolução da perda de massa da madeira de <i>Eucalyptus</i> no período de 120 dias.	90
Figura 5.2 – Variação da porcentagem de extrativos em acetona com o tempo de estocagem.	91
Figura 5.3 – Principais classes de compostos identificados nos extratos de madeira com 20, 40, 60, 100, 140 e 180 dias após corte (ES: esteróides, AG: ácidos graxos, CA: compostos aromáticos, AL: álcoois graxos).	92
Figura 5.4 – Principais ácidos graxos presentes nos extratos de madeira com 20, 40, 60, 100, 140 e 180 dias após o corte, antes (AH) e depois da hidrólise alcalina (DH). AG < C16 ácidos graxos com menos de 16 átomos de carbono; AG C16:C18 ácidos graxos com 16 a 18 átomos de carbono; e AG > 19 ácidos graxos com mais de 19 átomos de carbono.	97
Figura 5.5 - Escores normalizados (o) e pesos (+) do tempo de estocagem como função da composição química dos extrativos antes da hidrólise. (AH20, AH40, AH60, AH100, AH140 e AH180 são tempos de estocagem da madeira, AH: antes da hidrólise).	100
Figura 5.6 - Escores normalizados (o) e pesos (+) do tempo de estocagem como função da composição química de extrativos depois da hidrólise. (DH20, DH40, DH60, DH100, DH140 e DH180 são tempos de estocagem da madeira, DH: depois hidrólise).	101
Figura 6.1 – Pirogramas de Teflon em diferentes temperaturas.	107
Figura 6.2 - Pirograma do extrato lipofílicos da madeira de <i>E. urograndis</i> . Os números dos picos se referem aos compostos da Tabela 6.1 (p. 109).	108
Figura 6.3 – Pirograma da amostra de polpa kraft. Para cada pico, veja a Tabela 6.2 (p. 110).	109
Figura 6.4 - Pirogramas de aditivos usados pela fábrica. Os aditivos ad1, ad2, ad3 ad4 e ad5 correspondem às amostras 33, 34, 35, 36 e 37, respectivamente, no PCA.	112
Figura 6.5 – Polpa celulósica com pinta de impureza	113
Figura 6.6 – Pirogramas de quatro manchas de impurezas em polpa celulósica	114

Figura 6.7 – Pirograma da polpa com mancha (a – ácido hexadecanóico e b – octadecanoato de metila)	116
Figura 6.8 - Pirogramas das amostras 60 (quadrante D), 65 (quadrante A) e 66 (quadrante C)	118
Figura 6.9 - Escores das amostras de pintas em polpa classificadas como resinas, da linha de produção 1. Os números das amostras correspondem aos dados da Tabela 6.5 (p. 115)	119
Figura 6.10 - Escores das amostras de pintas em polpa classificadas como resinas, da linha de produção 2. Os números das amostras correspondem aos dados da Tabela 6.5 (p. 115).	120
Figura 6.11 - Escores das amostras de pintas em polpa classificadas como resinas e carvão, com e sem tetrafluoreteno e levoglucosan, da linha de produção 1 e 2. Os números das amostras correspondem aos da Tabela 6.5 (p. 115).	121
Figura 6.12 - Escores das amostras de pintas em polpa e aditivos utilizados na fábrica. Os números das amostras correspondem aos da Tabela 6.5 (p. 115).	122
Figura 7.1 - Espectros no IV (a-e) e pirogramas (f-J) da borracha B-3 após cada estágio de branqueamento. Pré-O ₂ , Do, EP, D, P, respectivamente.	128
Figura 7.2 - Espectros no IV das amostras de impurezas em polpa celulósica e borrachas utilizadas no processo industrial.	130
Figura 7.3 – Pirogramas das impurezas em polpa celulósica e amostras de borrachas utilizadas no processo industrial.	131
Figura 7.4 – Expansões dos pirogramas de (0 a 50 minutos) das amostras I-1 e I-2.	131
Figura 7.5 – Expansões dos pirogramas (de 0 a 10 minutos) das impurezas I-1 e I-2, e das borrachas B-1 e B-2.	132
Figura 7.6 – Expansões dos pirogramas das impurezas I-1 e I-2 e das borrachas B-1 e B-2.	133
Figura 7.7 - Espectro no infravermelho e pirograma da pinta de impureza I-3.	135
Figura 7.8 - Espectros no IV (a-g) e pirogramas (h – r) das pintas de impurezas e das borrachas utilizadas no processo industrial e produção de polpa de celulose.	137
Figura 7.9 – Expansões dos pirogramas da pinta de impureza I-3 e das borrachas B-4 e B-5.	137
Figura 7.10 – Espectros no IV de <i>pitch</i> e da borracha B-3.	138
Figura 7.11 - Espectros no IV e pirogramas de uma amostra de <i>pitch</i> .	139

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo estudar a composição química dos extratos lipofílicos de madeira de eucalipto e relacioná-la com a das pintas em polpa celulósica. Para isso, a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e a pirólise analítica foram as principais técnicas utilizadas.

Inicialmente procedeu-se à extração exaustiva de madeiras de eucaliptos, sendo três espécies (*E. urophylla*, *E. urograndis* (quatro clones) e *E. camaldulensis*), visando avaliar a influência de diferentes solventes e do tempo de extração na determinação do teor de extrativos lipofílicos de cada uma. Verificou-se que nesses casos tanto a acetona quanto a mistura tolueno:etanol podem ser empregadas para a determinação do teor de extrativos totais. Já o teor de extrativos lipofílicos pode ser determinado pelo diclorometano ou clorofórmio em extrações diretas, ou ainda a partir da determinação do teor de extrativos totais (com acetona ou tolueno:etanol) seguida de redissolução em diclorometano.

Em seguida, foi realizada uma caracterização química detalhada dos extrativos lipofílicos dessas sete madeiras, antes e após a hidrólise.

Primeiramente, foram comparadas a composição química das três espécies *E. urophylla*, *E. urograndis* e *E. camaldulensis*. Destes, *E. urophylla* foi a espécie que apresentou o menor teor de extrativos lipofílicos (0,48% m/m), o que é um fator determinante do ponto de vista de formação do *pitch*. Foram identificados 57 compostos nos três extratos, sendo que as principais classes químicas encontradas foram: ácidos graxos, esteróides, álcoois de cadeia longa e aromáticos. Alguns dos compostos dessas famílias apresentaram-se esterificados e ou glicosídeos. Muitos dos compostos identificados nesses extratos são de elevado interesse, uma vez que já foram encontrados em depósitos de *pitch*, destacando-se o β -sitosterol, ácidos palmítico, oléico, linoléico e ácidos α e ω -hidroxilados.

Em segundo lugar, comparou-se a composição química entre os quatro clones de *E. urograndis*. Embora as porcentagens de extrativos tenham sido muito semelhantes (aproximadamente 0,47 %) a composição química entre eles mostrou-se muito diferente.

Finalmente, estudou-se a composição química de extrativos lipofílicos de madeira de eucalipto com diferentes tempos de estocagem no campo. Em cada um dos períodos de 20, 40, 60, 100, 140 e 180 dias após o corte, o teor e a composição química dos extrativos lipofílicos foram determinados por CG-EM. O teor dos extrativos lipofílicos reduziu-se com o período de estocagem, sendo que a maior queda ocorreu aos 60 dias. Isto deve-se principalmente à queda do teor de ácidos graxos e esteróides, especialmente os ácido de 16 e 18 carbonos, o β -sitosterol e o β -sitostanol. Estas variações têm um impacto direto no processamento industrial da madeira, particularmente na deposição do *pitch*.

A pirólise analítica (Pi-CG-EM) foi usada para analisar uma série de amostras de pintas de impurezas coletadas em polpa celulósica branqueada. Para a investigação das possíveis fontes dessas pintas, utilizaram-se diferentes materiais de referência como borrachas de várias partes da fábrica, fibra de celulose e aditivos. A análise das componentes principais foi utilizada para estabelecer uma relação entre os pirogramas dessas amostras com os das pintas. Os resultados mostraram que as borrachas contendo Teflon foram as responsáveis por várias pintas em polpa. Isso foi verificado através do eficiente agrupamento de amostras contendo o tetrafluoreteno, realizado pela análise das componentes principais.

Essa metodologia pode ser utilizada como uma ferramenta complementar ao procedimento que já é adotado dentro da fábrica para a caracterização correta das pintas. Portanto, ela foi novamente aplicada para a caracterização de um grupo de pintas em polpa celulósica e de borrachas utilizadas no processo industrial. Os resultados foram comparados com os obtidos por espectroscopia no infravermelho (IV). A pirólise analítica mostrou-se uma técnica mais informativa que a do IV, pois permitiu distinguir pares de amostras (impurezas e borrachas) que apresentavam semelhanças nos respectivos espectros no infravermelho. Finalmente, os resultados mostram que a técnica de pirólise analítica aplicada na caracterização de pintas em polpa é mais eficiente, permitindo distinções complementares ao IV.

Abstract

The objective of this work was to study the chemical composition of lipophilic extracts from eucalyptus wood and compare it with the composition of dirt specks found in cellulose pulp. Gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) and analytical pyrolysis were the main techniques used in the study.

The exhaustive extraction of wood was carried out to evaluate the influence of different solvents and the extraction time on the determination of lipophilic extract content in seven types of eucalyptus wood, consisting of three species (*E. urophylla*, *E. urograndis* and *E. camaldulensis*) and four *E. urograndis* clones. It was found that both acetone and toluene:ethanol mixture can be used in the determination of total extract content in eucalyptus wood, whereas the lipophilic extract content can be determined by dichloromethane or chloroform in direct extractions, or still by determining the total extract content (with acetone or toluene:ethanol) and re-dissolve them in dichloromethane.

Following, a detailed chemical characterization of the lipophilic extracts of the seven types of wood was carried out before and after hydrolysis. First, the chemical composition was compared among the three species *E. urophylla*, *E. urograndis* and *E. camaldulensis*. *E. urophylla* showed the lowest lipophilic extract content (0.48% m/m), which is a decisive factor from the point of view of pitch formation. A total of 57 compounds were identified in the three extracts, whose main chemical classes were fatty acids and steroids, followed by long-chain alcohols and aromatic compounds. Some compounds of these families came esterified and as glycosides. Numerous compounds identified in the extracts are of high interest, since they have already been found in pitch deposits, standing out β -sitosterol, palmitic, oleic, linoleic acids and α and ω -hydroxylated acids. Then, the comparison of the chemical composition among the four *E. urograndis* clones was accomplished. Although the percentages of extracts were very similar (approximately 0.47%), their chemical compositions were shown very different.

The chemical composition of lipophilic extracts from eucalyptus wood with different times of storage in the field was also evaluated. At each period of 20, 40, 60, 100, 140 and 180 days after cutting, the content and chemical composition of lipophilic extracts were determined by GC-MS. The lipophilic extract content reduced with period of storage, with the largest decrease occurring at 60 days. The main reason for this reduction is the decrease in the content of fatty acids and steroids mainly, particularly of 16- and 18-carbon acids and β -sitosterol and β -sitostanol. These variations have a direct impact on the industrial wood processing, particularly on pitch deposition.

Analytical pyrolysis (Pi-GC-MS) was used to analyze a series of dirt speck samples collected from bleached cellulose pulp. Different reference materials such as rubber from several parts of the plant, cellulose fiber and additives were used to investigate the possible sources of these specks. Principal component analysis was used to establish a relationship between pyrograms of these samples with the pyrograms of the specks. The results showed that the samples of rubber containing Teflon were the origin of numerous pecks in the pulp. This was confirmed by the efficient clustering of samples containing tetrafluoroethane by the principal component analysis. This methodology can serve as a complementary tool for the procedure already used in the plant for correct speck characterization. This methodology has been used again for the characterization of a group of specks in cellulose pulp and of rubbers used in the industrial process. The data were compared with the ones obtained by infrared spectroscopy (IR). Analytical pyrolysis was shown a more informative technique than IR, because it allowed the differentiation between pairs of samples (specks and rubber) that showed similar spectra in the infrared. Finally, the results showed that the analytical pyrolysis technique used for characterization of specks in pulp is efficient and complementary to IR.

Artigos publicados e Submetidos

1. 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*, **2006**, 62(6), 1009-1016.
2. Silvério, F. O., Barbosa, L. C. A., Silvestre, A. J. D.; Piló-Veloso, D., Gomide, J. L., Lipophilic Wood Extractives from *E. camaldulensis*, *E. urograndis* and *E. urophylla*. *Journal Wood Science*, **2007**, DOI 10.1007/s10086-007-0901-0
3. Silvério, F. O., Barbosa, L. C. A., Silvestre, A. J. D.; Piló-Veloso, D., Gomide, J. L., Lipophilic Wood Extractives from Hybrids of *Eucalyptus Urograndis* Cultivate In Brazil. *Bioresource*, **2007**, 2, 157-168.
4. Silvério, F. O., Barbosa, L. C. A., Fidêncio, P. H., Piló-Veloso, D., Rapid Determination of Sources of Speck Impurities in Kraft Pulp by Py-GC-MS and PCA. Enviado a *Journal Analytical Applied Pyrolysis*.
5. Silvério, F. O., Barbosa, L. C. A., Piló-Veloso, D., A Pirólise Como Técnica Analítica. *Química Nova*. **2008** (Aceito).
6. Silvério, F. O., Barbosa, L. C. A., Fidêncio, P. H., Cruz, M. P., Maltha, C. R. A., Milanez, A. F., Piló-Veloso, D., Effect of Storage Time on Composition and Content of Extractive in *Eucalyptus* Cultivated in Brazil. *Bioresource and Technology*. **2007**, doi:10.1016/j.biortech.2007.09.066.
7. Silvério, F. O., Barbosa, L. C. A., Fidêncio, P. H., Cruz, M. P., Piló-Veloso, D., Evaluation of chemical composition of eucalyptus wood extracts after different storage times using principal component analysis, Submetido a *Analytical Science*.
8. Silvério, F. O., Barbosa, L. C. A., Souza, L. C., Piló-Veloso, D., A Comparison of pyrolysis – gas chromatography – mass spectrometry and fourier transform infrared spectroscopy for the characterization of dirt speck in cellulose pulp and rubbers, Será submetido a *Tappi Journal*.

Resumos publicados em Anais e Congressos

1. Silvério, F. O., Barbosa, L. C. A., Fidêncio, P. H.; Cruz, M. P.; Maltha, C. R. A.; Milanez, A. F.; Piló-Veloso, D.; Efeito do tempo de estocagem na composição e teor de extrativos em Eucalyptus cultivado no Brasil. *30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Águas de Lindóia, Maio de 2007.
2. Silvério, F. O., Barbosa, L. C. A., Silvestre, A. J. D.; Maltha, C. R. A.; Piló-Veloso, D., Gomide, J. L.. *XX Encontro Regional da SBQ-MG*, São João del-Rei, novembro de 2006.
3. Silvério, F. O., Barbosa, L. C. A., Silvestre, A. J. D.; Gomide, J. L., Piló-Veloso, D., Lipophilic Wood Extractives from three Eucalyptus species cultivated in Brazil. In: *Advances in Chemistry and Processing of Lignocellulosics, 9th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. Viena – Austria. 2006.

-

Lista de Abreviaturas

AD	Aditivo utilizado na indústria
AG	Ácido graxo
AH	Antes da hidrólise
AL	Álcool graxo
A.S.	Absolutamente seco
BSTFA	<i>Bis</i> (trimetilsilil)-trifluoroacetamida
CA	Compostos aromáticos
CCD	Cromatografia em camada delgada
CE	Cromatografia por exclusão
CFS	Cromatografia por fluido supercrítico
CG	Cromatografia em fase gasosa
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
D:	Estágio de branqueamento com dióxido de cloro;
DCM	Diclorometano
DCM-A	Extrato lipofílico obtido em acetona e redissolvido em diclorometano
DCM-TE	Extrato lipofílico obtido em tolueno:etanol 2:1 e redissolvido em diclorometano
DH	Depois da hidrólise
Do:	Estágio de branqueamento com dióxido de cloro;
DP	Desvio padrão
ECF	Elementar Chlorine Free
EP:	Estração com peróxido;
ES	Esteróides
HCA	Análise de agrupamento hierárquico
ISO	International Organization for Standardization
IV	Infravermelho com Transformada de Fourier
Ni	Composto não identificado
P	Estágio de branqueamento com peróxido.
PC	Ponto de Curie
PCA	<i>Principal Component Analysis</i>
Pi-CG	Pirólise acoplada a cromatografia em fase gasosa
Pi-CG-EM	Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas

PI-1 e PI-2	Padrão interno
Pré-O ₂ :	Estágio de branqueamento com oxigênio;
RMN de ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
THF	Tetraidrofurano
TMAH	Hidróxido de tetrametilamônio
TMCS	Trimetilclorosilano
TMS	Grupo Trimetilsilil
Uga	<i>Eucalyptus urograndis</i> clone A
Ugb	<i>Eucalyptus urograndis</i> clone B
Ugc	<i>Eucalyptus urograndis</i> clone C
Ugd	<i>Eucalyptus urograndis</i> clone D

1 Introdução geral

1. O SETOR DE PAPEL E CELULOSE NO MUNDO

O eucalipto chegou ao Brasil proveniente da Austrália, em meados de século XIX, para a fabricação de dormentes utilizados em linhas férreas que se instalavam no País. Excepcionalmente bem adaptado em terras brasileiras, hoje, possuímos a maior área plantada de eucaliptos do mundo, com mais de três milhões de hectares. Além disso, o Brasil é o maior produtor mundial de celulose de fibra curta, com aproximadamente oito milhões de toneladas ao ano. Atualmente, as indústrias brasileiras que usam a madeira de eucalipto como fonte de matéria-prima para produção de papel e celulose são responsáveis por quase 1,2% do PIB brasileiro. Aproximadamente, 8,6% das exportações, em 2007, foram dessa madeira.

A indústria de celulose e papel, no Brasil, foi responsável pela produção de cerca de 11,1 milhões de toneladas de celulose e mais de 8,8 milhões de toneladas de papel em 2006, o que representa um crescimento relativamente a 2005 de 7,6% e 1,7%, respectivamente. Estes números deram ao Brasil a sexta posição entre os maiores produtores mundiais de celulose e a décima primeira em fabricação de papel (Bracelpa, 2007).

Esta respeitável posição no cenário mundial é devida principalmente à celulose de alta qualidade colocada no mercado internacional. Atualmente, a maior parte do eucalipto produzido no Brasil é utilizada para a produção de polpa de celulose e como fonte de energia nas siderúrgicas. Por ser uma árvore de crescimento rápido, trabalha-se com ciclos de plantação, que variam de cinco a sete anos. Além de ser de fácil adaptação às condições climáticas e geográficas, o eucalipto passou a ser uma alternativa viável contra a devastação de matas nativas em todo o mundo.

No passado, a madeira de eucalipto era pouco utilizada pelas indústrias de papel e celulose, sendo suas fibras consideradas fracas e, portanto, de baixo valor comercial. Entretanto, com o avanço de pesquisas do setor, suas propriedades típicas e vantagens foram descobertas. A

partir da década de 70, ganhou posição de destaque entre as principais matérias-primas fornecedoras de fibras para a indústria de papel e celulose. Dessa época para os tempos atuais, esta posição se concretizou, principalmente porque a atividade silvicultural do eucalipto, no Brasil, foi bem sucedida (Carvalho, 2000; Coppen, 2002). Hoje, as fibras de celulose de eucalipto são parte da vida do fabricante de papel. A espécie que apresenta os melhores resultados na produção de celulose é a madeira de *E. globulus*.

Devido à expressiva tolerância a clima frio, as principais plantações de *E. globulus* se concentram na Península Ibérica, China e Chile. No Brasil, o *E. globulus* se adaptou bem às condições climáticas apenas da Região Sul (Coppen, 2002).

As plantações de eucalipto no Brasil ocupam parte do norte do País (Pará e Maranhão) e também os estados da Bahia, Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. As espécies mais cultivadas são *Eucalyptus Alba*, *E. grandis*, *E. urophylla*, *E. saligna*, *E. globulus* e *E. dunnii* (Foelkel, 1997; Coppen, 2002, Bracelpa). Além dessas espécies, tem-se produzido muito de seus híbridos, que combinam boas características de crescimento com excelentes características industriais, como, o *E. grandis* x *E. urophylla*, conhecido como *E. urograndis* (Ferreira e Santos, 1997; Pires e Paula, 1997; Carvalho, 2000; Coppen, 2002).

Devido às variedades de espécies de *Eucalyptus*, muitas indústrias do setor florestal, voltadas para a produção de celulose, têm investido em pesquisas visando à seleção de clones que apresentem as melhores características de densidade, teor de extrativos e outros parâmetros essenciais para maior rendimento e qualidade da celulose (Martínez-Íñigo *et al.*, 2000).

A hibridação utilizada como técnica de desenvolvimento de novos materiais genéticos tem a vantagem de gerar eucaliptos parciais ou inteiramente diferentes. Isto possibilita que programas de clonagem proponham plantios a partir de espécies testadas tecnologicamente em empresas e que possuam características que se adaptem às condições ecológicas do local de plantio e ao processo industrial a que serão submetidas (Ferreira e Santos, 1997; Foelkel, 1997; Carvalho, 2000). O *E. urograndis* foi o híbrido que mais se destacou, devido às características desejáveis para a produção de celulose, à produtividade e à adaptação ecológica às condições do

nosso País, mostrando também resistência a diversas pragas (Coppen, 2002). Trabalhos de hibridação têm sido realizados também com o objetivo de associar excelentes qualidades do *E. globulus* com as condições climáticas e geográficas do Brasil.

Através desses estudos, têm-se conseguido, a cada ano, melhorar as técnicas silviculturais e qualificar os materiais genéticos, proporcionando ganhos significativos de produtividade, que contribuíram para a projeção mundial do Brasil neste setor.

1.1. A produção industrial de celulose e papel

Após o período de crescimento, o eucalipto é cortado e transportado até a empresa. As toras são descascadas e transformadas em cavacos, que são levados aos digestores, onde se inicia o processo de polpação.

A polpação consiste, inicialmente, em submeter os cavacos a um processo de cozimento em altas temperatura (150-170 °C) e pressão a fim de separar a lignina do material fibroso. Esse material, denominado polpa, é utilizado para produzir a folha de papel homogênea de fibras de celulose entrelaçadas, sendo obtida conforme a tecnologia de produção de papel (Burnes *et al.*, 2000, Thibault *et al.*, 2003)

Atualmente, no Brasil, a polpação alcalina Kraft é a mais utilizada, por se ajustar melhor aos parâmetros industriais, apresentando algumas vantagens em relação aos demais, como, adequação a várias espécies de madeira, ciclo de cozimento mais curto, polpa de alta qualidade, além de ser possível recuperar o licor de cozimento (D'almeida, 1988). No processo Kraft, este licor é constituído de uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. Outros processos menos utilizados são o processo soda (NaOH) e sulfito ácido (H_2SO_4 e HSO_4^-) (D'almeida, 1988; Breen & Singleton, 1999).

Após o cozimento, a polpa de celulose é submetida a sucessivas lavagens e, posteriormente, peneirada para remover, também, outras possíveis impurezas insolúveis. Em seguida, a polpa é submetida a um processo de branqueamento que visa melhorar sua alvura. Este processo consiste em tratá-la com peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro, oxigênio e hidróxido de sódio em diferentes estágios, com seus respectivos filtros lavadores.

Esses procedimentos são comumente utilizados pelas indústrias na fabricação do papel. Entretanto, a presença de extrativos pode causar depósitos indesejáveis (Martínez-Íñigo *et al.*, 2000). Essas substâncias, quando dispersas em água, tendem a se depositar sobre superfícies metálicas dos equipamentos e sobre fibras, causando problemas de incrustação conhecidos como *pitch*.

Por isso, mais conhecimento da composição química da madeira é uma etapa fundamental no combate desses depósitos.

1.2. Composição química da madeira

As células da madeira são constituídas por macromoléculas de polissacarídeos (celulose, hemicelulose) e lignina. Outros constituintes intercelulares da madeira são os compostos de massa molecular baixa, que, em geral, estão depositados fora das paredes das células e são denominados genericamente de extrativos. Algumas substâncias solúveis em água, como os sais inorgânicos, também estão presentes na madeira (Gullichsen e Paulapuro, 2000; Burnes, 2000; Schwanninger e Hinterstoisser, 2002; Yokoi *et al.*, 2002; Sun e Tomkinson, 2003).

1.2.1. Celulose

O principal constituinte da madeira é a celulose, responsável por quase 45 % da massa seca em muitas espécies de madeira (Sjöström e Alén, 1998; Gullichsen e Paulapuro, 2000; Burnes, 2000). A celulose é um homopolissacarídeo linear constituído de unidades de β -D-glicopiranosose, unidas por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1-4)$, como mostrado na Figura 1.1 (p. 5). Devido à forte tendência em formar ligação de hidrogênio intra e intermolecular, moléculas de celulose podem se associar formando microfibrilas, apresentando regiões cristalinas e amorfas. As microfibrilas agregam-se para formar as fibrilas e, estas, por sua vez, formam as fibras de celulose (Gullichsen e Paulapuro, 2000; Freire *et al.*, 2003).

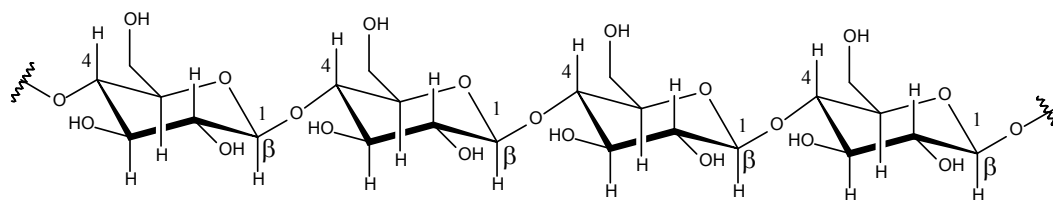


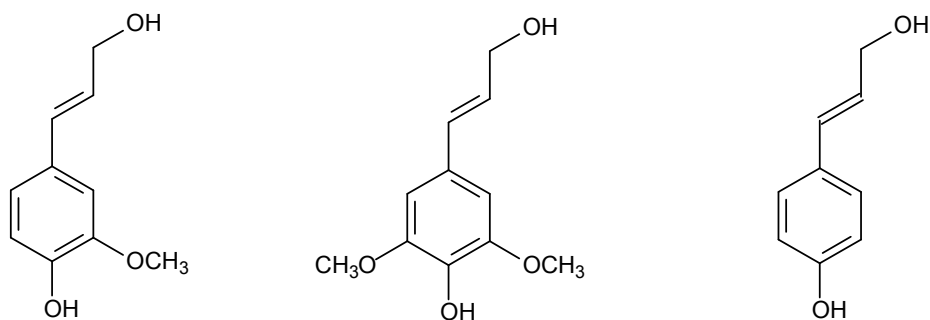
Figura 1.1 – Fragmento da estrutura da celulose.

1.2.2. Hemicelulose

Hemicelulose é um heteropolissacarídeo responsável por aproximadamente 20-30% da massa seca da madeira. Tem como principal função proporcionar sustentação à parede celulósica. Os carboidratos que integram estes polímeros são unidades de D-glicose, D-galactose, D-xilose, D-manose e L-arabinose. Além desses, estão presentes ácidos D-glucurônico, D-galacturônico e D-4-O-metilglucurônico (Sjöström e Alén, 1998; Burnes, 2000; Freire *et al.*, 2003).

1.2.3. Lignina

A lignina é uma macromolécula de composição química complexa, formada por unidades fenilpropanoídes substituídas, ilustradas na Figura 1.2 (p. 6). Na lignina, essas espécies monoméricas são unidas por ligações carbono-carbono (C-C) e ligações carbono oxigênio (C-O-C) (Whetten e Sederoff, 1995; Gullichsen e Paulapuro, 2000). Esta macromolécula natural e amorfa atua como uma “cola” de ligação entre as células, conferindo rigidez à parede celular. Em geral, o teor de lignina na madeira varia de 20 a 33%, de massa da madeira seca (Sjöström e Alén, 1998; D'almeida, 1988).



Álcool *trans*-coniferílico

Álcool *trans*-sinapílico

Álcool *trans-p*-cumárico

Figura 1.2 – Estruturas monoméricas da lignina.

1.2.4. Extrativos da madeira

Os extrativos da madeira compreendem uma ampla classe de compostos químicos, que podem ser removidos utilizando solventes orgânicos ou água (Gutiérrez *et al.*, 2001a; Schwanninger e Hinterstoisser, 2002; Yokoi *et al.*, 2002; Sun e Tomkinson, 2003). Os extrativos lipofílicos são também conhecidos como resinas (Gutiérrez *et al.*, 2001a). A composição dos extrativos pode variar, significativamente, entre diferentes espécies de madeira e também dentro das diferentes partes da árvore. Assim, determinadas madeiras podem ser caracterizadas em função da natureza e quantidade de seus extrativos, que são encontrados nas cascas, nas folhas, nas flores, nos frutos e nas sementes; em geral, as quantidades nessas partes da árvore são proporcionalmente maiores que na madeira (Sjöström e Alén, 1998; Gullichsen e Paulapuro, 2000). Além disso, a quantidade e composição dos extrativos na madeira podem mudar consideravelmente, dependendo dos procedimentos que antecedem o processo de fabricação da polpa, como a época de colheita, a forma de transporte e a estocagem da madeira.

1.2.4.1. Componentes alifáticos

Os principais compostos apolares são os hidrocarbonetos, álcoois de cadeia carbônica longa e ácidos graxos livres e esterificados, como ilustrado na Figura 1.3 (p. 7). Ésteres de álcoois alifáticos estão também presentes em pequenas quantidades e são normalmente conhecidos como graxas. Ácidos de cadeia longa, assim como os álcoois alifáticos, podem ser

saturados ou insaturados. Exemplos desses ácidos apresentados na Figura 1.3, são os ácidos oléico (Z-octadec-9-enóico) e linoléico ((9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienóico), encontrados em maior quantidade nos extratos lipofílicos de muitas espécies e plantas (Sjöström e Alén, 1998; Gullichsen e Paulapuro, 2000).

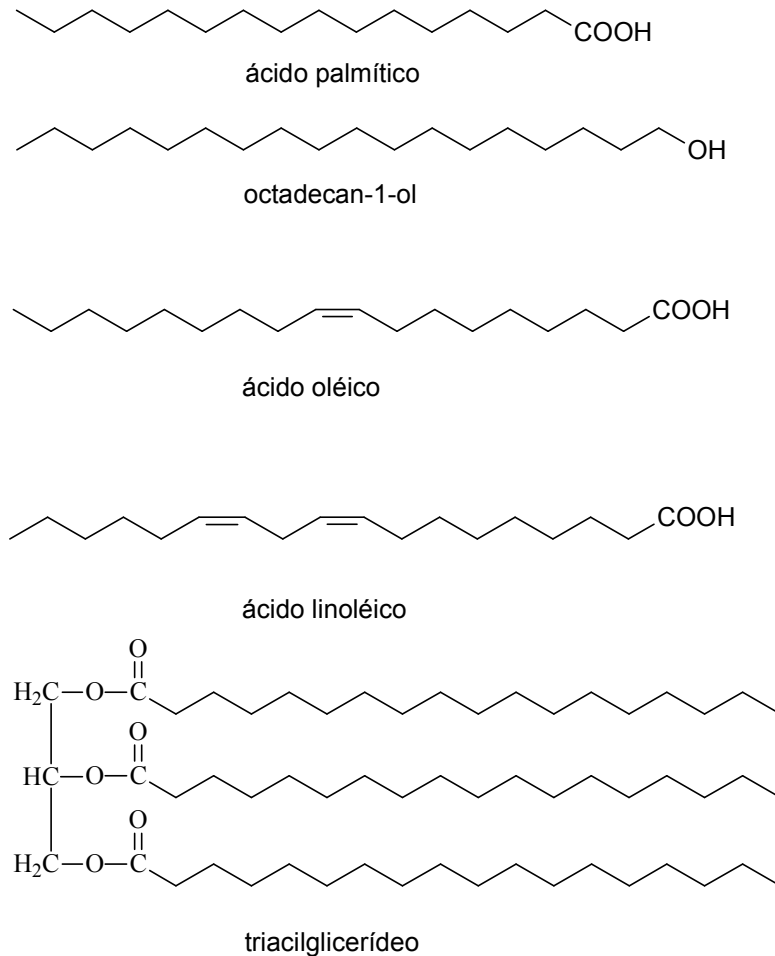


Figura 1.3 – Estruturas de alguns compostos alifáticos.

1.2.4.2. Terpenos, Terpenóides e Esteróides

Os terpenos são considerados produtos da condensação de unidades de isopreno (2-metilbuta-1,3-dieno), originando hidrocarbonetos com duas, três ou mais unidades desta molécula. Dentro desta classe de compostos, destacam-se os terpenóides, que são triterpenos (seis unidades de isoprenos) contendo um ou mais grupos funcionais oxigenados (hidroxilas,

carbonilas e carboxilas) (Sjöström e Alén, 1998; Gullichsen e Paulapuro, 2000). Os triterpenóides são compostos com estrutura pentacíclica ou tetracíclica, com um dos grupos funcionais oxigenados no carbono 3 (Figura 1.4).

Os esteróides também são compostos que possuem um sistema de anéis de cinco e seis átomos de carbono, porém diferem dos triterpenóides por não apresentarem dois grupos metila no carbono 4 (Mahato *et al.*, 1996; Clayden *et al.*, 2004). Na madeira, estes compostos podem se apresentar principalmente esterificados com ácidos graxos ou na forma de glicosídeos (ligados a um carboidrato), mas também podem estar livres em pequenas quantidades (Gullichsen e Paulapuro, 2000). O β -sitosterol é o principal ésteróide dos extratos lipofílicos, também presente em menores quantidades β -sitostanol, estigmasterol e campesterol. Alguns dos esteróides encontrados nos extrativos são mostrados na Figura 1.4.

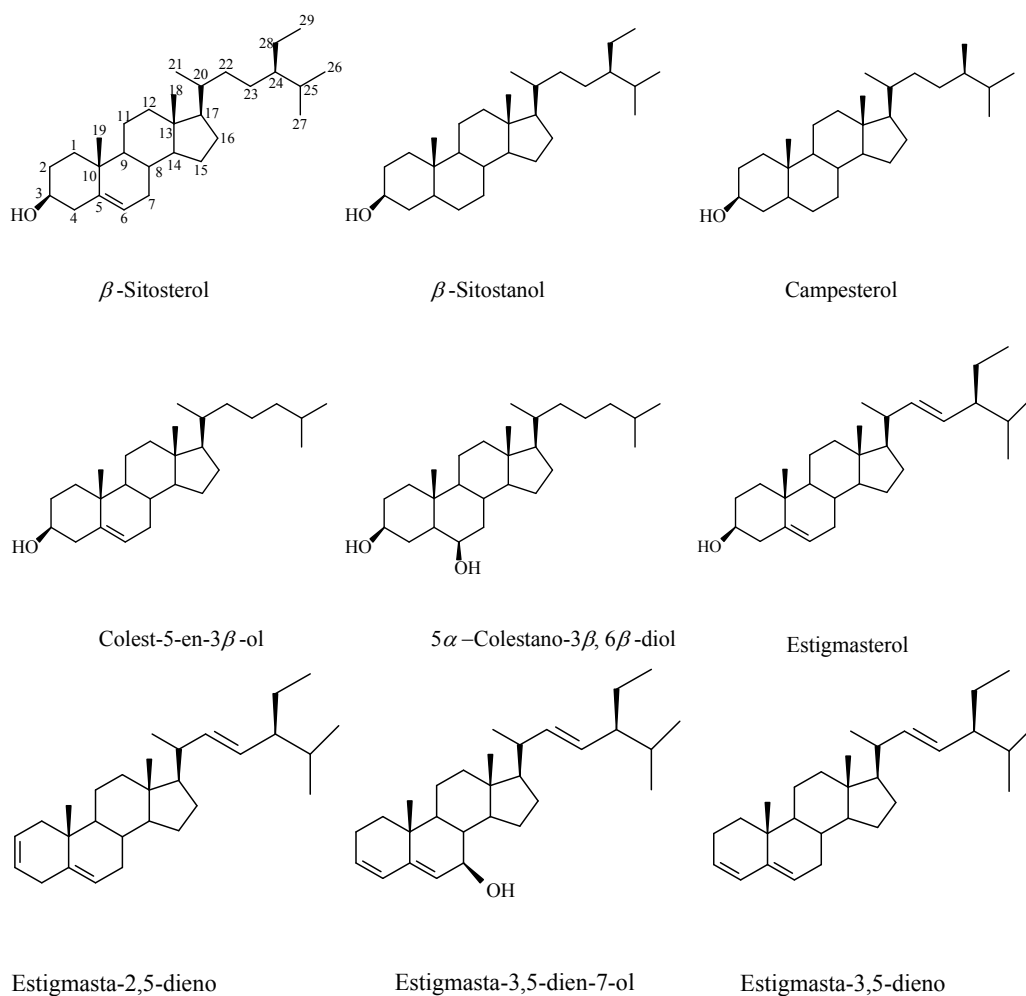


Figura 1.4 – Estruturas de alguns esteróides de extrativos da madeira.

1.2.4.3. Compostos aromáticos

Os extrativos contêm um grande número de compostos fenólicos, alguns deles resíduos ou subprodutos da biossíntese da lignina, conforme exemplificado na Figura 1.5. As substâncias aromáticas fenólicas são encontradas, normalmente, em pequenas quantidades no xilema e se concentram principalmente no cerne da madeira (D'almeida, 1988; Sjöström e Alén, 1998; Gullichsen e Paulapuro, 2000). Podem apresentar propriedades fungicidas, protegendo a madeira contra biodegradação. As principais substâncias aromáticas são os álcoois vanílicos e coniferilícos, os aldeídos vanilina e siringaldeído, a cetona acetovanilina e os ácidos vanílicos ou siríngicos, que ocorrem livres ou são produtos da degradação da lignina.

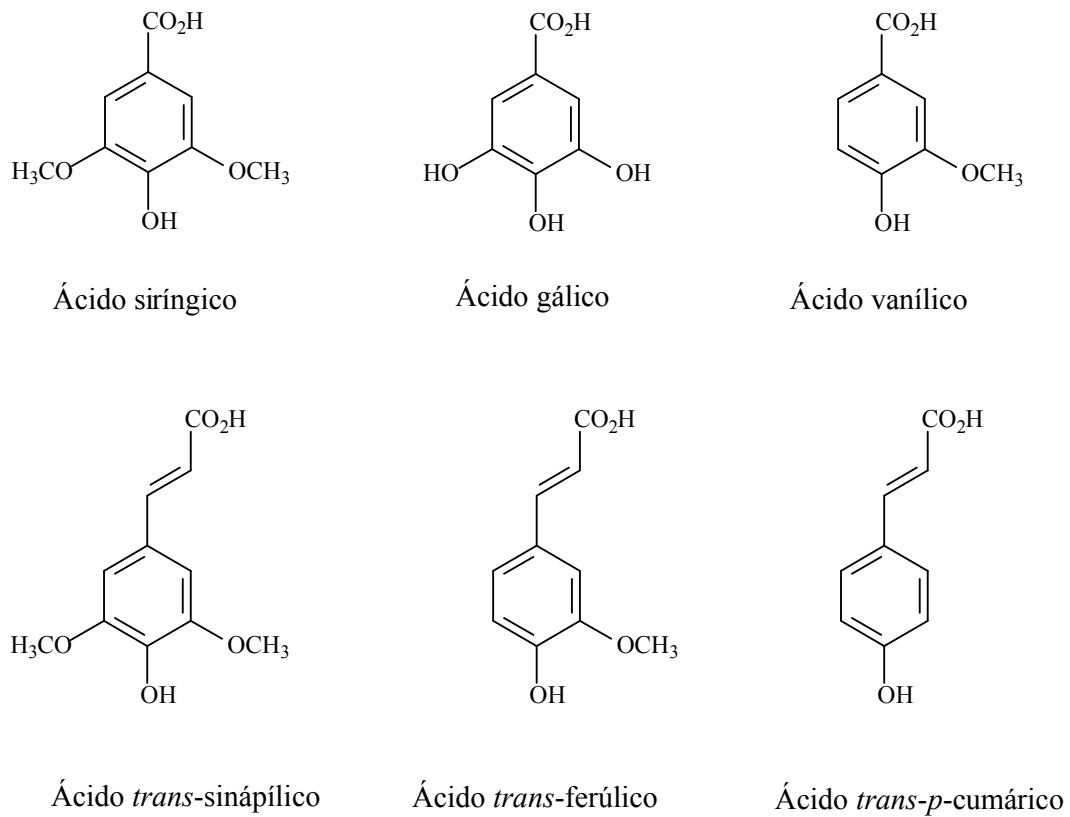


Figura 1.5 – Estruturas de alguns compostos aromáticos comuns em extrativos da madeira.

1.2.4.4. Extrativos solúveis em água

Os materiais solúveis em água incluem sais, carboidratos simples, polissacarídeos e algumas substâncias fenólicas. Os principais carboidratos livres encontrados nos extrativos foram a glicose, frutose e arabinose (Sjöström e Alén, 1998, Freire *et al.*, 2003). Alguns monossacarídeos (Figura 1.6) também podem ser encontrados em pequenas quantidades no extrato aquoso da madeira; são similares ou idênticos aos obtidos a partir da fração de hemiceluloses da madeira (Sjöström e Alén, 1998, Freire *et al.*, 2003).

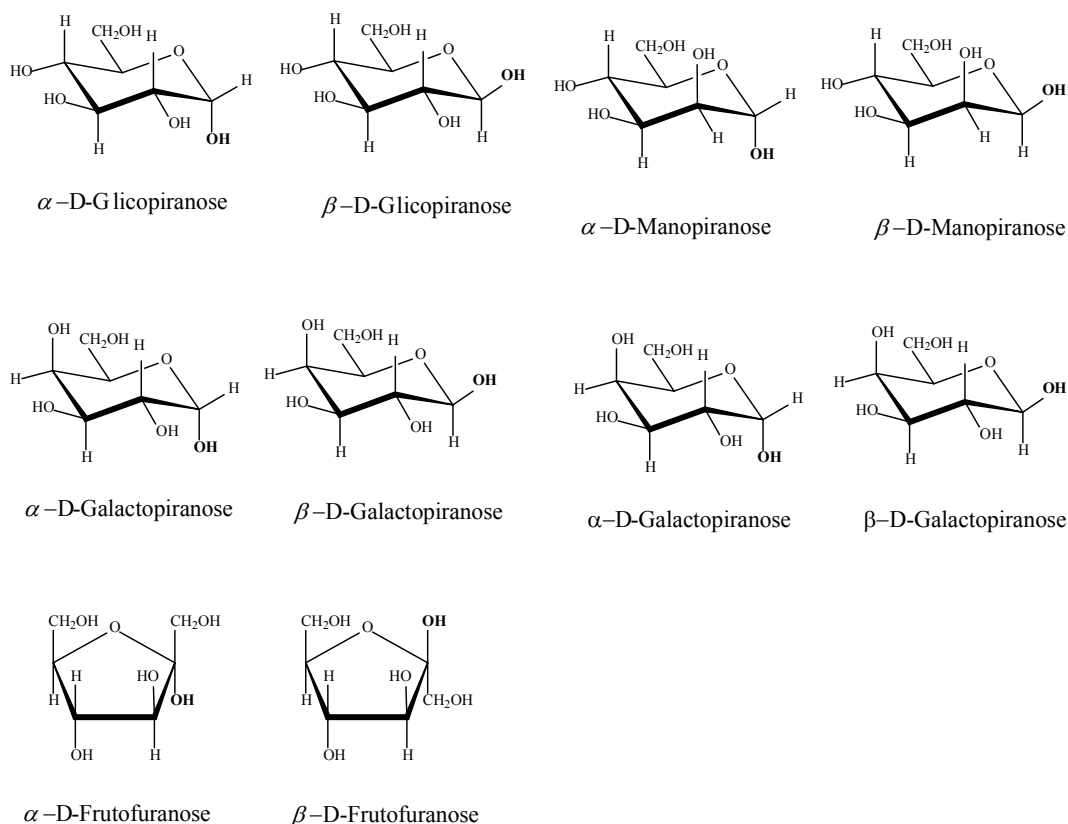


Figura 1.6 - Estruturas de alguns carboidratos encontrados nos extrativos da madeira.

1.2.5. Componentes inorgânicos

Várias substâncias minerais são necessárias para o crescimento e desenvolvimento das plantas, sendo em geral retiradas do solo (Freire *et al.*, 2003). A composição do material

encontrado na madeira depende das condições ambientais sob as quais a árvore cresce e da localização do mineral na planta. Os principais constituintes minerais em florestas tropicais são potássio, cálcio e magnésio, estando também presentes sódio, manganês, fósforo, cloro e sílica. Os ânions mais comuns são fosfatos, carbonatos, silicatos, sulfatos e oxalatos (Sjöström e Alén, 1998).

Em geral, as madeiras que crescem em regiões de climas temperados podem apresentar em sua composição cerca de 0,2 a 0,9 % de minerais, e as que se desenvolvem em zonas tropicais podem conter até 5% (Gullichsen e Paulapuro, 2000).

1.3. Considerações sobre análise dos extrativos

As análises dos extrativos podem ser feitas em três níveis: gravimétrico ou determinação dos extrativos totais, determinação de grupos ou classes de diferentes componentes e análise dos constituintes químicos. .

1.3.1. Determinação dos extrativos totais

A determinação gravimétrica dos extrativos totais é mais utilizada para processos rotineiros de controle de qualidade em fábricas de polpa e papel (Sjöstrom e Alén, 1998). Já a determinação quantitativa dos principais grupos de extrativos lipofílicos, ou seja, triacilglicerídeos, ésteres graxos, esteróides, ácidos e álcoois graxos e hidrocarboneto, é mais adequada para a obtenção de algumas informações químicas, sendo em muitas situações o suficiente. Entretanto, em estudos mais detalhados, em que a informação dos componentes é importante, uma análise dos constituintes dos extrativos é necessária, como no estudo da formação de *pitch* ou de aspectos ambientais dos extrativos (Sjöstrom e Alén, 1998).

1.3.2. Determinação das classes do componentes nos extrativos

Grupos de componentes em extratos podem ser determinados por várias técnicas cromatográficas, como cromatografia gasosa (CG), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), cromatografia por exclusão (CE), cromatografia com fluido supercrítico (CFS) e

cromatografia em camada delgada (CCD). Além disso, algumas técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV), muito utilizada em empresas como um método qualitativo de análise de grupos, e uma abordagem quantitativa de extratos utilizando RMN de ^{13}C , são possíveis de serem realizadas (Sjöstrom e Alén, 1998).

1.3.2.1 - Cromatografia em Fase Gasosa (CG)

A alta resolução encontrada em análises que utilizam coluna capilar transformou a cromatografia gasosa em uma excelente técnica para estudar misturas de componentes muito complexas como os extrativos da madeira. A combinação de CG com a espectrometria de massas (CG-EM) é uma poderosa técnica para a identificação de componentes em misturas deste tipo (Sintholé *et al.*, 1992).

A necessidade de derivatização é considerada uma desvantagem da cromatografia gasosa comparada com a cromatografia líquida. A utilização de colunas curtas pode se apresentar altamente eficiente para a determinação quantitativa de classes de compostos como ésteres, triacilglicerídeos, ácidos graxos e outros. A resolução obtida com estas colunas é menor, mas os principais grupos dos extrativos lipofílicos são suficientemente separados para determinações quantitativas. Atualmente, este método tem sido usado principalmente para análises de extrativos em madeiras, de polpas, bem como de águas do processo e efluentes da fábrica de papel (Sintholé *et al.*, 1992).

1.3.2.2. Cromatografia Líquida de Alta Performance (CLAE)

Esta técnica tem sido usada para análises de classes de compostos em extrativos, tanto em cromatografia por exclusão de tamanho (CE), quanto em cromatografia de fase reversa (RP) (Sucking *et al.*, 1990). Uma boa separação de classes de compostos em extrativos da madeira pode ser obtida utilizando-se o método por exclusão, com colunas de resina de poliestireno e tetraidrofurano (THF) como solvente (Sucking *et al.*, 1990). Esta técnica pode ser utilizada sem derivatização, embora a metilação melhore significativamente a separação de ácidos graxos e

outros ácidos resinosos. A técnica CLAE-CE pode ainda ser utilizada em separação de frações para análise de componentes individuais (Charrier *et al.*, 1992; Sjöström e Alén, 1998).

Apesar de todas essas vantagens, esta técnica não é adequada para trabalhos quantitativos devido à possibilidade de co-eluição de esteróides com ácidos graxos (Sucking *et al.*, 1990), além da determinação quantitativa dos constituintes do extrato não ser direta como na cromatografia gasosa (Sucking *et al.*, 1990). Essas desvantagens desqualificam esta técnica para este trabalho, que visa análises rápidas e precisas dos extratos de madeira.

1.3.2.3. Cromatografia com Fluido Supercrítico (CFS)

Esta técnica tem muita similaridade com as técnicas CG e CLAE. As análises por CFS são rápidas e diretas, sem a necessidade de hidrólises ou derivatização. O perfil da separação é comparado ao do CG, entretanto alguns ésteres e triacilglicerídeos não são separados. Outra grande desvantagem desta técnica é o alto custo das análises, tornando inviável sua utilização em indústrias do setor de papel e celulose (Sjöström e Alén, 1998).

1.3.2.4. Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

A CCD é uma técnica barata e rápida, pois várias amostras podem ser analisadas paralelamente. Pode ser empregada em separação de grupos de componentes antes das análises por CG ou CLAE. Análises quantitativas também podem ser realizadas na presença de padrões internos de cada grupo químico a ser analisado (Sandström *et al.*, 1996). Entretanto, pouco tem sido realizado para se desenvolver a CCD quantitativa de extrativos.

1.3.2.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A composição dos grupos químicos das amostras de resinas pode ser determinada também por RMN de ^{13}C (Suckling e Ede, 1990). Esta técnica não destrutiva pode informar a quantidade dos ácidos graxos, triacilglicerídeos, ésteres de ácidos graxos em extratos de madeira e polpa. Em geral, a vanilina é utilizada como padrão interno em trabalhos quantitativos (Suckling e Ede, 1990). Já a identificação é baseada nos sinais do carbono da carbonila de

ácidos graxos, ésteres (na região de 170 a 200 ppm) e nos sinais de triacilglicerídeos (55 a 75 ppm).

Uma expressiva desvantagem desta técnica é a necessidade de grande quantidade de material para a realização do experimento, além de longos períodos (Suckling e Ede, 1990). Apenas para exemplificar: um grama de uma amostra de madeira precisa de aproximadamente uma hora de experimento, já 100 mg desta amostra gastaria de 16 a 24 horas para finalizar o experimento. Além disso, o alto custo da manutenção e dos reagentes para a análise torna esta técnica inviável para a utilização em empresas do setor.

1.3.3. Análises de constituintes químicos por Cromatografia em fase Gasosa (CG)

Durante a era das colunas empacotadas, muitos métodos de separação de extrativos foram desenvolvidos, como extrações sucessivas com solventes de polaridade decrescente, separação de componentes ácidos dos neutros por partição entre solvente orgânico e água em meio alcalino, e o uso de cromatografia de troca iônica para separação de ácidos fracos, fortes, e componentes neutros. Entretanto, essas técnicas eram tediosas e consumiam muito tempo, além de envolver riscos de decomposição de substâncias mais sensíveis e perda de material, acarretando erros em análises quantitativas.

Com o advento das colunas capilares de alta resolução, os procedimentos ficaram mais simples, sendo possível analisar ácidos graxos, triterpenos, álcoois graxos, esteróides e outros compostos simultaneamente, em uma só análise. Dessa forma, este é o método de separação preferencial para a determinação de componentes em resinas de madeira.

1.3.3.1. Derivatização

Em cromatografia gasosa, a palavra derivatização se refere a qualquer transformação química de um composto em outro visando obter uma melhora nos parâmetros de análise, como uma análise mais rápida ou mais exata (Lanças, 1993). Em alguns casos, a realização de uma análise por CG só é possível após uma derivatização do composto de interesse.

Atualmente, a produção de derivados do trimetilsilil (TMS) tem-se destacado como uma das técnicas de derivatização mais utilizadas em análise cromatográficas. Esta reação, utilizada há muitos anos (Lanças, 1993), resume-se em um processo que visa substituir os hidrogênios lábeis de um grupo funcional polar (-OH, -COOH, NH e SH) pelo grupo trimetilsilil (TMS). Dessa forma, as classes químicas (álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, carboidratos e esteróides) que apresentam esses grupos podem ser derivatizados por esta técnica, conhecida por trimetilsililação (Sjöström e Alén, 1998).

Embora os esteróides, álcoois graxos e ácidos graxos possam ser diretamente analisados por CG com sucesso, a derivatização é recomendada para medidas quantitativas mais seguras.

A formação do éter de trimetilsilil é muito comum em processos de derivatização com a mistura de *bis*(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (BSTFA) e trimetilclorosilano (TMCS), e aquecimento por aproximadamente 30 minutos, em temperatura de 70°C. Ao contrário de muitos grupos protetores, os éteres de trimetilsilil são estáveis em solução por dias e até mesmo semanas (Sjöström e Alén, 1998).

Os ácidos graxos são também convertidos em ésteres de trimetilsilil, com os mesmos agentes de sililação (BSTFA e TMCS). Entretanto, ésteres de trimetilsilil são mais sensíveis à hidrólise do que os éteres, e, por isso, é recomendado que amostras trimetilsililadas sejam submetidas à análise no CG dentro de um período máximo de 24 horas.

Outra forma de derivatização também utilizada em análises cromatográficas é a metilação, que pode ser obtida na presença de metanol em meio ácido com HCl ou BF₃. Entretanto, alguns grupos carboxilas de ácidos resinosos necessitam de agentes de metilação mais fortes, como diazometano em solução contendo metanol. Este, porém, devido a sua periculosidade, tem sido substituído por hidróxido de tetrametilamônio (HTMA) ou acetato de tetrametilamônio (ATMA), também utilizado em trabalhos envolvendo pirólise (Del Río *et al.*, 1999a e b, 2003; Yokoi *et al.*, 2002; Müller-Hagedorn *et al.*, 2003).

1.3.3.2. Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

A identificação de componentes separados por CG é mais conveniente por CG-EM. A identificação do espectro de massas é feita por comparação com o espectro da biblioteca de compostos, ou por comparação com a injeção de compostos padrões. Nesta técnica, a identificação é realizada primeiramente pela comparação com o tempo de retenção de substâncias de referência.

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, utilizando colunas capilares longas (30 metros), normalmente é usada em trabalhos de separação de classes de compostos, como descrito no item anterior (Sjöström e Alén, 1998). Entretanto, um estudo relacionando o tamanho da coluna em CG-EM mostrou que colunas menores (15 metros) também apresentaram bons resultados (Müller-Hagedorn *et al.*, 2003).

1.4. Análise de manchas de impurezas em polpa celulósica

Extrativos são freqüentemente encontrados como manchas ou pintas em polpas de celulose, ou também como depósitos pegajosos impregnados em equipamentos presentes em várias partes da fábrica, como filtros, caixas de sucção, etc. Isso pode gerar grandes prejuízos devido à diminuição da qualidade do produto final. Por isso, metodologias de caracterização química mais rápidas e eficazes, e que não exijam muito tempo de preparo de amostras, têm sido alvos de várias pesquisas nas indústrias de papel e celulose.

Atualmente, aparelhos de infravermelhos (IV) são os principais instrumentos utilizados nos laboratórios das indústrias de papel e celulose para a identificação de pintas de impureza em polpa e papel, entretanto a interpretação dos espectros obtidos não é uma tarefa fácil, e pouca informação é possível extrair desses espectros. Outra alternativa é a ressonância magnética nuclear, que fornece mais informações que o IV, mas é uma técnica de custo elevado.

Já a pirólise é uma técnica ideal para a análise de pequenas amostras, como é o caso de pintas de impurezas encontradas em fibras de celulose. Além disso, os custos dessa técnica são menos elevados que a ressonância magnética nuclear (González-Vila *et al.*, 1997).

Por isso, neste trabalho foi aplicada a pirólise analítica como um método alternativo para estudar estas manchas de impurezas, embora trabalhos anteriores já tenham relatado sua aplicação em estudos envolvendo análise e classificação de madeira (Meier *et al.*, 2005), de ligninas (Del Río *et al.*, 2005; Silva, 2006) e de manchas de impurezas em polpa e papel (Del Río *et al.*, 1999a e b, 2003). No Brasil, pela literatura consultada, este é o primeiro trabalho aplicando esta ferramenta analítica no estudo destas pintas em fibras de celulose.

1.5. A pirólise analítica

A palavra pirólise é de origem grega e significa “decomposição pelo calor”, ou seja, a degradação de um material por energia térmica. No entanto, pirólise analítica é uma técnica de caracterização de determinado material, na ausência de oxigênio, pelas reações de degradação químicas induzidas por energia térmica (Uden, 1993; Robert, 1990).

Esse processo resulta em um conjunto de pequenas espécies moleculares, as quais são separadas, normalmente, em um cromatógrafo a gás. O cromatograma obtido a partir da separação dos produtos de pirólise é denominado de pirograma (Irwin, 1979; Tsuge e Othani, 2002).

Para cada tipo de material analisado em dada temperatura, obtém-se um pirograma característico. A identificação qualitativa é realizada por comparação com pirogramas de amostras-padrão, ambos nas mesmas condições de análise. A pirólise qualitativa caracteriza-se por ser uma técnica em que constantemente se realizam comparações de pirogramas de referência (impressões digitais) com pirolisados de interesse (Irwin, 1979). Essa identificação pode ser confirmada por espectrometria de massas, por dados da literatura (Levy, 1966), ou por outras técnicas de identificação como espectroscopia no infravermelho.

Nesse tipo de análise, a reprodutibilidade dos resultados é obtida quando os parâmetros (temperatura de pirólise, taxa de aquecimento e quantidade da amostra) que levam à formação desses pirolisados são minuciosamente controlados e otimizados para uma amostra investigada, pois esses influenciam diretamente os mecanismos de degradação térmica (Ericson, 1985).

Qualquer temperatura suficiente para quebrar ligações químicas levará à degradação de macromoléculas. Entretanto, temperaturas excessivamente altas expõem as moléculas a elevados níveis de energia, levando a uma extensiva degradação e, conseqüentemente, reduzindo a reprodutibilidade das análises. Por isso, o princípio da pirólise analítica é selecionar a temperatura em que uma amostra é degradada para produzir uma quantidade de produtos indetectáveis e característicos daquela amostra (Wampler, 1999).

O instrumento para o desenvolvimento da pirólise é denominado pirolisador (Figura 1.7). Este aparelho pode vir conectado a um cromatógrafo a gás (Pi-CG), a um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (Pi-CG-EM), ou a outras técnicas de identificação como Pi-EM, Pi-IV (Wampler, 1995).

O pirolisador é comercialmente classificado como de modo contínuo e pulsado. O primeiro inclui os de fornos ou microfornos (Figura 1.7a) e são pré-aquecidos na temperatura da pirólise final, antes da introdução da amostra (Smith, 1997; Wang, 1999; Hosaka *et al.*, 2007). Já os de modo pulsado incluem sistema usando filamento resistivamente aquecido, ou metal ferromagnético indutivamente aquecido por radiofrequência (Figura 1.7b). O último é chamado de pirolisador de Ponto de Curie (PC). Há ainda outro tipo de pirolisador, não rotineiramente relatado na literatura, que é o de sistema de pirólise a laser (Wampler, 1995; Robert, 1990; Smith, 1997).

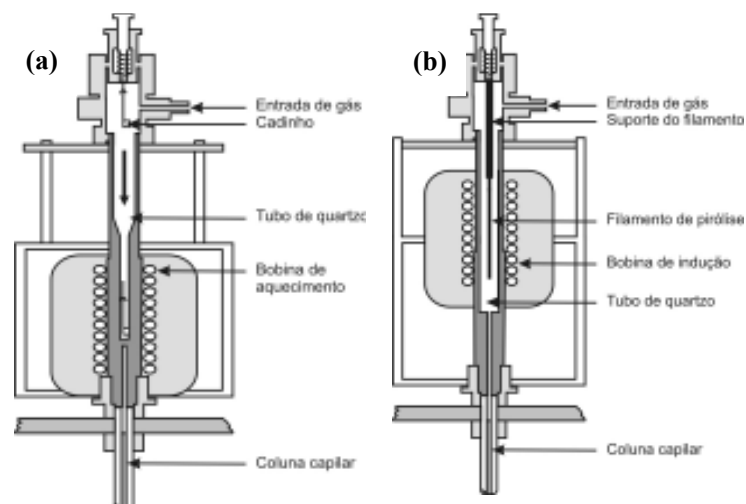


Figura 1.7 – (a) Pirolisador de microforno e (b) pirolisador de Ponto de Curie. Figuras adaptadas de Wampler (1995).

Pirolisador de microforno

O pirolisador de microforno (Figura 1.7a, p. 18) caracteriza-se por ser aquecido previamente, sem a presença da amostra, na temperatura desejada. Em seguida, o recipiente (cadinho) contendo a amostra a ser pirolisada é lançado no reator (tubo de quartzo) já aquecido (Wampler, 1995; Smith, 1997). A quantidade de amostra deve ser extremamente pequena, geralmente entre 50-100 μg , para facilitar o seu aquecimento. Embora apresente alta reprodutibilidade em suas análises, os dados obtidos por esses pirolisadores são menos precisos que os pirolisadores de filamentos. Nesse tipo de pirolisador, a temperatura é monitorada por um termostato, não sendo tão precisa quanto no pirolisador que utiliza o Ponto de Curie.

Pirolisador de Ponto de Curie (PC)

Esse tipo de pirolisador utiliza um filamento ferromagnético que é indutivamente aquecido através de uma bobina de alta frequência. Dependendo da composição da liga metálica usada, o material atinge uma temperatura específica denominada Temperatura de Curie (ou Ponto de Curie) (Meier e Faix, 1992; Smith, 1997). Nessa temperatura, nenhuma corrente é induzida e, portanto, a temperatura permanece constante (Meier e Faix, 1992; Wampler, 1999; Stankiewicz *et al.*, 1998). Dentre as ligas ferromagnéticas utilizadas, destacam-se as ligas constituídas de 60% de níquel e 40% de ferro, com PC de aproximadamente 500°C (Meier e Faix, 1992). Essa temperatura é alcançada em milisegundos.

A amostra sólida ou suspensão a ser analisada é depositada na superfície do filamento ferromagnético com PC específico, antes do aquecimento do material. Por isso, quando se empregam pirolisadores PC, é necessário escolher o filamento adequado para cada tipo de amostra (Meier e Faix, 1992).

Uma limitação dessa técnica é a mudança nas características térmicas do filamento em razão do excesso de uso ou da presença de algumas substâncias que podem danificar a qualidade das pirólises subsequentes, diminuindo a reprodutibilidade das análises. Por exemplo, durante a pirólise do poli(cloreto de vinila), ocorre a formação do ácido clorídrico, que pode reagir com o filamento de platina (Gutteridge e Norris, 1979; Smith, 1997).

Em pirolisadores PC, a reprodutibilidade das análises é afetada principalmente pela limpeza de partes do sistema. Para uma pirólise de qualidade, a presença de contaminantes pode resultar em efeitos adversos e alterar drasticamente o tipo e a quantidade dos seus produtos (Wampler, 1995). Para minimizar esse problema, os filamentos podem ser aquecidos na presença de ar a 1.000°C, para remoção de resíduos orgânicos. Durante a limpeza do fio de Ponto de Curie ou dos filamentos em chama, pode ocorrer a formação de óxidos metálicos, que afetarão resultados de pirólises subseqüentes. Para os sistemas de Ponto de Curie, a posição do fio na bobina de indução também afeta a natureza e a quantidade de produtos de pirólises (Smith, 1997).

Embora apresente melhor reprodutibilidade das análises devido à temperatura de pirólise mais exata, esta técnica apresenta custos mais elevados do que o pirolisador de microforno. Isso devido à necessidade de se trocar o filamento, que pode sofrer desgaste acarretado pelo uso (Robert, 2002).

Pirolisador resistivamente aquecido

Na técnica com filamento resistivamente aquecido, uma corrente elétrica é passada através de uma bobina, ambos geralmente feitos de platina. A temperatura do filamento metálico é dependente da resistência do material, ou seja, quanto maior a resistência, maior a temperatura alcançada. O tempo de aquecimento também é da ordem de milisegundos, dependendo da constituição metálica do filamento (Meier e Faix, 1992; Stankiewicz *et al.*, 1998; Wampler, 1999).

Uma vantagem do pirolisador resistivamente aquecido é a possibilidade de se realizar pirólise em qualquer temperatura desejada, diferentemente do pirolisador PC, que ocorre em temperaturas específicas (Wampler, 1995, 1999).

Entretanto, as técnicas que utilizam filamentos indutivamente ou resistivamente aquecidos podem causar modificações estruturais (desnaturação ou volatilização) antes de se alcançar a temperatura final de pirólise, visto que a amostra fica exposta a altas temperaturas. Por outro lado, no caso de pirolisador com microforno, a amostra é primeiramente colocada na

posição de espera, em temperatura ambiente, e então inserida no forno de pirólise já aquecido (Yokoi *et al.*, 1999).

Uma análise comparativa entre as duas técnicas (microforno e filamento) mostrou que os resultados obtidos pelos diferentes métodos podem ser seguramente comparáveis, desde que todas as variáveis analíticas, isto é, tempo e temperatura de pirólise, tamanho da amostra, fase estacionária da coluna cromatográfica, gás eluente, etc., sejam estritamente controladas.

1.5.1 - Aspectos Gerais da Pirólise

Em estudos de pirólise analítica, o processo é realizado sob vácuo ou atmosfera de gás inerte, como hélio ou nitrogênio, e as reações pirolíticas primárias são as mais importantes para análise ou determinação estrutural (Irwin, 1982). As espécies primárias formadas na pirólise são principalmente produtos de eliminação simples ou de radicais formados por clivagem homolítica de ligações químicas (Wampler, 1995, 1999; Alkorta e Elguero, 2006).

Para obter dados reprodutíveis em pirólise analítica, a amostra deve ser aquecida rapidamente para evitar reações secundárias (reações indesejáveis) entre os produtos de degradação (Wampler, 1999). Por isso, o fluxo de gás da coluna cromatográfica deve atravessar a zona de pirólise rapidamente, removendo os produtos de degradação e, assim, minimizando essas reações (Wampler, 1999), pois eles não terão tempo para reagir com o material não-pirolisado ou entre si (Wampler, 1999). Nessas condições, os resultados são mais reprodutíveis, o que é ideal para análises quantitativas (Smith, 2002).

Além disso, o tamanho da amostra deve ser reduzido (10 – 100 μg) para não exceder a capacidade da coluna cromatográfica e evitar gradientes de temperatura em diferentes pontos da amostra, garantindo degradação completa e rápida. Se o aquecimento for lento ou as amostras forem grandes, há a possibilidade de os materiais iniciais da pirólise (radicais) reagirem entre si ou com outros não-pirolisados, à medida que se difundem fora do corpo da amostra (Wampler, 1995, 1999).

O processo de pirólise analítica é realizado entre 500 e 800°C. Abaixo dessa temperatura, pode ocorrer volatilização da amostra e, acima de 800°C, pode acontecer uma pirólise mais vigorosa, resultando em perda de informação estrutural (Wampler, 1999).

Em comparações entre Pi-CG-EM e as técnicas RMN de ^{13}C no estado sólido (CP-MAS) e com infravermelho citadas na literatura, observou-se que a Pi-CG-EM fornecia, em alguns casos, mais informações que as outras (Burns e Doolan, 2005a, b). Entretanto, as principais vantagens desta técnica em relação às técnicas espectroscópicas é a possibilidade de se analisarem pequenas quantidades de amostras em curto intervalo de tempo (normalmente 30 minutos), principalmente na caracterização de amostras que apresentam baixa solubilidade e dificuldade de volatilização.

A caracterização de manchas de impurezas, em especial, tem sido fortemente beneficiada pelas técnicas de pirólise analítica por requerer simples preparação e pequena quantidade de amostra (da ordem de μg) e rápido tempo de análise (Del Río *et al.*, 2003).

Por isso, este trabalho teve como objetivo aplicar a técnica de pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG-EM), para a caracterização química de pintas de sujeiras encontradas em polpas de celulose, e assim, poder relacioná-la com alguma fonte de contaminação. Neste estudo, como o número de amostra foi muito grande, fez-se um estudo quimiométrico para extrair o máximo de informação dos dados obtidos. Foi realizada também uma comparação entre os dados obtidos por pirólise e por infravermelho, abordando as vantagens e desvantagens de aplicar esta técnica como processo de rotina dentro de uma empresa de papel e celulose.

1.6, Estudo quimiométrico

A quimiometria é definida como um conjunto de ferramentas computacionais que utilizam algoritmos matemáticos e estatísticos para estudar dados de origem química, visando selecionar ou planejar as condições de realização de experimentos de forma otimizada e explorar o máximo de informações dos dados obtidos (Ferreira *et al.*, 1999).

Embora esses experimentos envolvam um número elevado de variáveis, apenas pequena quantidade pode conter a maior parte das informações químicas, enquanto a maioria apresenta pouca contribuição em termos de informação.

Essa redução do número de variáveis é representada por gráficos bi ou tridimensionais, e denominada de análise das componentes principais. A análise das componentes principais é um dos métodos mais empregados na extração e interpretação de informação de dados multivariados. Também é possível formar grupos entre as amostras, de acordo com suas similaridades químicas e com todas as variáveis disponíveis, e representá-las de maneira bidimensional em um dendrograma. Em geral, a análise de componentes principais (PCA) e de agrupamentos hierárquico (HCA) são técnicas de estatística multivariada complementares, que apresentam um amplo campo de aplicação em análise de dados (Neto e Moita, 1998). Esses gráficos são obtidos a partir de uma matriz, em que os objetos são dispostos em linhas e as variáveis em colunas. Em geral, os objetos são compostos químicos, e as variáveis valores de concentrações, pH, condutividade, alturas (ou áreas) de sinais em espectros ou em cromatogramas (ou pirogramas). Dessa forma, o conjunto de dados consiste de vários objetos, como os diferentes compostos identificados em um cromatograma (ou pirograma), e as variáveis seriam as diferentes concentrações ou intensidades dos sinais desses compostos no cromatograma.

1.6.1 - A matriz de dados

A matriz dos dados é constituída por n medidas de diferentes propriedades (variáveis) obtidas a partir de m compostos (objetos), gerando uma matriz de dados \mathbf{X} formada por $m \times n$ elementos (m linhas correspondentes aos compostos (ou amostras) e n colunas correspondentes às variáveis (concentrações destes compostos)) (Neto e Moita, 1998).

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1j} & \dots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{i1} & \vdots & \vdots & x_{ij} & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{m1} & \dots & \dots & \dots & \dots & x_{mn} \end{pmatrix} \begin{matrix} \downarrow \text{objetos} \\ \\ \\ \\ \\ \end{matrix}$$

variáveis \rightarrow

Figura 1.8 – Matriz constituída por m objetos e n variáveis.

Assim, a j -ésima variável é representada por um vetor coluna, enquanto o i -ésimo objeto é representado como um vetor linha chamado vetor resposta e pode ser descrito como um ponto no espaço n dimensional. Portanto, a matriz pode ser ilustrada graficamente tanto no espaço das linhas como no espaço das colunas. O espaço das linhas é formado com linhas da matriz como eixos. Para n colunas, o espaço das linhas consiste em colocar em gráfico n pontos (cada ponto correspondendo a uma coluna). A matriz no espaço das colunas é aquela em que as colunas formam os eixos, e as linhas, os pontos tridimensionais (Neto e Moita, 1998).

1.6.2 - Padronização e escalonamento

Em alguns casos, antes que o modelo seja desenvolvido, é necessário ajustar os dados originais devido às distorções causadas por escalas diferentes das diversas variáveis. Algumas apresentam valores absolutos, com ordem de grandeza muito superior à de outras variáveis. Com isso, o efeito daquelas de menor ordem de grandeza pode ser encoberto, ocorrendo perda de informação estatística e química. Para evitar isso, uma opção é fazer uma padronização dos dados em que cada variável tenha a mesma influência no estágio inicial dos cálculos.

Uma das principais maneiras de se resolver esses problemas, preservando a informação estatística dos dados originais, é realizar uma transformação sobre o conjunto original dos dados de modo que cada variável apresente média zero e variância igual a um (1). Esta transformação, chamada de autoescalamento, expressa cada observação como o número de desvios-padrão da média

Resumidamente, o principal objetivo da padronização e do escalonamento dos dados originais é expressar cada observação em termos de variações, independente do tipo de dado estudado.

Matematicamente, é feita a divisão do termo $(d_{ij}-d_j)$ pelo respectivo desvio-padrão, de forma que a variância torna-se unitária. Isso assegura que as influências relativas das diferentes variáveis sobre os cálculos sejam independentes das suas unidades, já que passam a ser expressas em unidades de desvio-padrão como pode ser verificado na equação a seguir:

$$z_{ij} = \frac{d_{ij} - \bar{d}_j}{s_j},$$

$$\text{em que } \bar{d}_j = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m d_{ij} \text{ e } s_j^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (d_{ij} - \bar{d}_j)^2.$$

1.6.3 - Medidas de Similaridades

Para se estudar a similaridade entre os dados originais, cada objeto é ilustrado como um ponto no espaço n dimensional e, portanto, pode ser agrupado com outros próximos. Para isso, alguns parâmetros são utilizados para verificar a melhor associação.

1.6.3.1 - Covariância e correlação

A partir da matriz de dados $\mathbf{X}(m \times n)$ mostrada na Figura 1.8 (p. 24), pode-se encontrar uma matriz de covariância \mathbf{C} , em que seus elementos são dados por:

$$c_{kl} = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (d_{ik} - \bar{d}_k)(d_{il} - \bar{d}_l), \text{ em que } \bar{d}_k = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m d_{ik},$$

c_{kl} é grande e positivo quando, para a maior parte das amostras, os valores das variáveis k e l desviam de média na mesma direção. Portanto, a covariância de duas variáveis é uma medida de sua associação. Para cada elemento da matriz de covariância pode ser calculado o coeficiente de correlação, conseqüentemente a matriz de covariância, pode ser transformada numa matriz de

correlação \mathbf{R} , em que seus elementos são dados por: $r_{kl} = \frac{C_{kl}}{S_k \cdot S_l}$. Os valores de r_{kl} são uma

covariância padronizada entre -1 e +1, sendo s_k e s_l desvios-padrão das variáveis k e l .

1.6.3.2 - Medidas de distâncias

Definida como a distância entre dois pontos no espaço n dimensional. Para se calcular esta distância, pode-se usar o coeficiente de correlação de Pearson ou a distância Euclidiana.

A distância Euclidiana destaca-se como o modo mais prático de se calcular a separação entre dois pontos a e b no espaço n dimensional, como pode ser observado pela equação a seguir: $x_{ab}^2 = \sum_{j=1}^n (d_{aj} - \bar{d}_{bj})^2$ (Neto e Moita, 1998).

Essa equação é geralmente utilizada em estudos que envolvem agrupamento hierárquico, para a construção dos dendrogramas (*Hierarchical Analysis* ou *Cluster Analysis*).

1.6.4 - Análise de agrupamento hierárquico (HCA)

A técnica de agrupamento hierárquico interliga as amostras por suas similaridades, resultando em um gráfico bidimensional, denominado dendrograma (Figura 1.9). Neste tipo de gráfico, quanto menor a distância entre dois pontos quaisquer, maior a semelhança entre eles (Correia e Ferreira, 2007).

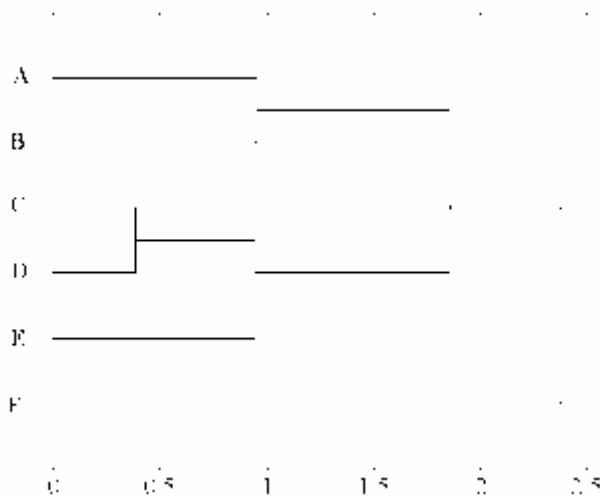


Figura 1.9 – Representação de um dendrograma.

Matematicamente, esses gráficos são obtidos pelo agrupamento de pares de pontos que estão mais próximos no espaço, utilizando a distância Euclidiana. Em seguida, esses pares são substituídos por um novo ponto localizado na metade da distância entre eles. Este procedimento,

quando repetido até que todos os pontos sejam agrupados em um só ponto, leva à construção do dendrograma. Neste gráfico, as amostras ou compostos são dispostos no eixo horizontal e, no eixo vertical, o índice de similaridade, s_{ij} , entre dois pontos i e j quaisquer, calculados pela seguinte expressão: $s_{ij} = 1 - \frac{d_{ij}}{d_{max}}$, em que d_{ij} é a distância entre os pontos i e j e d_{max} é a distância máxima entre qualquer par de pontos.

Os dendrogramas, portanto, consistem em diagramas que representam a similaridade entre pares de amostras (ou grupos de amostras) numa escala que vai de 1 (identidade) a zero (nenhuma similaridade).

Este tipo de representação gráfica torna-se imprescindível na visualização de semelhanças entre amostras ou objetos representados por pontos em espaço com dimensão maior do que três, em que a representação de gráficos convencionais não é possível.

1.6.5 - Análise de componentes principais (PCA)

As técnicas estatísticas de análise multivariada são comumente empregadas em estudos que envolvem grande número de variáveis que devem ser consideradas simultaneamente, obtendo informações e interpretações que não seriam possíveis com o uso de estatística univariada (Neto e Moita, 1998).

A análise das componentes principais (PCA, de *Principal Component Analysis*) é uma técnica de análise multivariada que consiste em converter um conjunto original de variáveis em um novo conjunto (componentes principais) com dimensões equivalentes (Correia e Ferreira, 2007).

A componente principal representa uma combinação linear de todas as variáveis originais, sendo independentes entre si e estimadas com o objetivo de manter o máximo de informação contida nos dados iniciais, através da variação total (Smith, 2002).

Resumidamente, a PCA consiste em transformar n variáveis originais em n componentes principais, através de combinações lineares. Essas componentes devem ser ortogonais entre si, e são obtidas em ordem decrescente da máxima variância. Desta forma, a

primeira componente principal apresentará mais informação estatística que a segunda, que, por sua vez, terá mais informação que a terceira, e assim sucessivamente (Neto e Moita, 1998).

Uma das principais vantagens deste método é a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras, pois, embora a informação estatística presente nas n variáveis originais seja a mesma dos n componentes principais, é comum obter em apenas duas ou três componentes principais mais de 90% desta informação (Neto e Moita, 1998).

Dentre as informações extraídas pela PCA, destaca-se a possibilidade de examinar as inter-relações entre todos os dados estudados, de forma a resumir um grande conjunto de dados em um menor e, assim, além de promover a eliminação dos dados que pouco contribuem em termos de variação, o que é muito útil quando grandes quantidades de informações necessitam de ser manipuladas.

No Capítulo 5, a análise das componentes principais e o agrupamento hierárquico permitiram avaliar a influência do tempo de estocagem no teor dos constituintes químicos dos extratos de madeira, destacando-se os compostos que mais influenciaram em cada período de estocagem.

Neste trabalho, o estudo das componentes principais foi utilizado no estabelecimento de uma assinatura química particular para cada conjunto de amostras de pintas de impurezas presentes em polpa de celulose (Capítulo 6).

2 Metodologia de Extração e Determinação do Teor de Extrativos em Madeiras de Eucalipto

2.1. INTRODUÇÃO

A madeira é constituída por celulose, lignina e hemiceluloses como componentes estruturais e por diversos compostos não pertencentes à parede celular, denominados extrativos (Sjöström e Alén, 1998; Gullichsen e Paulapuro, 2000). Este termo se refere a substâncias de baixa massa molecular, que podem ser extraídas em água ou solventes orgânicos. Os constituintes da madeira solúveis em água são principalmente alguns sais ou minerais inorgânicos, açúcares e polissacarídeos. Os compostos solúveis em solventes orgânicos pertencem às classes dos ácidos e ésteres graxos, álcoois de cadeia longa, esteróides, compostos fenólicos e glicosídeos (Sjöström e Alén, 1998; Gullichsen e Paulapuro, 2000; Freire *et al.*, 2002; Sun e Tomkinson, 2003; Morais *et al.*, 2005).

Embora o teor de extrativos lipofílicos não exceda a 2% da massa da madeira seca, a remoção total desses compostos nem sempre é alcançada com sucesso nas condições em que o cozimento da madeira é realizado para obtenção de polpa de celulose (Sun e Sun, 2002; Sun e Tomkinson, 2003; Gomide *et al.*, 2005). Assim, os extrativos lipofílicos podem se aglomerar, em etapas posteriores de processamento da pasta de celulose, formando depósitos denominados *pitch*. A permanência da menor quantidade possível destes constituintes na etapa de polpação é altamente desejável para minimizar problemas de incrustações formadas por extrativos em etapas de branqueamento e processamento posterior da polpa (Silvestre *et al.*, 1999; Dorado *et al.*, 2000; Martínez-Íñigo *et al.*, 2000; Gutiérrez *et al.*, 2001; Freire *et al.*, 2002; Cruz *et al.*, 2005; Gomide *et al.*, 2005).

* Este trabalho foi publicado na *Revista Árvore*, 2006, 62(6), 1009-1016.

A formação do *pitch* e suas incrustações nas indústrias de celulose e papel provocam redução da produção, aumento de gastos com manutenção dos equipamentos e expressivo aumento de imperfeições no produto final, o que acarreta queda de sua qualidade (Del Río *et al.*, 1998; Silvestre *et al.*, 1999; Dorado *et al.*, 2000; Martínez-Íñigo *et al.*, 2000; Gutiérrez *et al.*, 2001; Speranza *et al.*, 2002; Gomide *et al.*, 2005).

Em razão dos sérios problemas que os depósitos de *pitch* causam para a indústria de papel e celulose, as empresas consideram o teor de extrativos como um importante parâmetro de qualidade na seleção da madeira para extração de celulose (Silvestre *et al.*, 1999; Speranza *et al.*, 2002; Gomide *et al.*, 2005).

Vários solventes têm sido utilizados para análise dos extrativos em amostras de madeiras, polpas, papéis e do próprio *pitch*. Os solventes mais empregados têm sido o diclorometano e a acetona (Tappi, 1997; Sjöström e Alén, 1998; Schwanninger e Hinterstoisser, 2002). O diclorometano, apesar de ser mais vantajoso por extrair apenas compostos lipofílicos, oferece alguns riscos à saúde humana e ambiental. Já a acetona, apesar de não oferecer menos risco, tem a desvantagem de extrair alguns componentes hidrofílicos, como açúcares e compostos fenólicos (Tappi, 1997; Sjöström e Alén, 1998; Wallis e Wearne, 1999; Thurbide e Hughes, 2000).

Estudos recentes têm investigado alternativas diferenciadas para a determinação do teor de extrativos em madeira, como o uso das misturas dos solventes tolueno:etanol (2:1), clorofórmio:metanol (2:1), ou de outros solventes menos convencionais como *tert*-butil metil éter (MTBE), hexano e éter de petróleo (Richter *et al.*, 1996; Tappi, 1997; Wallis e Wearne, 1999; Sun e Sun, 2002; Sun e Tomkinson, 2003).

Apesar desses relatos na literatura, nenhum estudo sistemático foi realizado para avaliar qual solvente é mais adequado para a determinação do teor total de extrativo e do teor de extrativos lipofílicos em madeiras de eucalipto.

O Comitê de Propriedades Químicas da Divisão de Processos e Qualidade de Produtos da Tappi, em sua norma T 204 cm-97 (1997), sugere o diclorometano ou a mistura de etanol:benzeno (1:2) como solvente para determinar a quantidade de material solúvel não-volátil

na madeira e polpa. Entretanto, em função da toxicidade do benzeno, muitas empresas têm utilizado o tolueno:etanol (2:1) ou a acetona para a avaliação do teor de extrativos de madeira, com o objetivo de auxiliar no processo de seleção dos clones ou na tomada de decisão sobre vários aspectos técnicos durante o processo de polpação. Por outro lado, o método de extração com diclorometano tem sido fortemente combatido por não se correlacionar com os problemas enfrentados com *pitch* nas fábricas de papéis e celulose, o que sugere, uma vez mais, a busca por solventes que mantenham melhor relação com o problema enfrentado na prática.

De acordo com a Associação Brasileira de Celulose e Papel – Bracelpa (2007), o Brasil ocupa a sexta posição mundial entre as empresas do ramo, sendo responsável pela produção de aproximadamente 11,1 milhões de toneladas de polpa de celulose em 2006. Entretanto, apesar da importância do setor, nenhum trabalho minucioso foi realizado visando comparar diferentes solventes para a determinação do teor de extrativos em eucaliptos desenvolvidos no Brasil. A escolha do melhor solvente para avaliação do teor de extrativos na madeira pode proporcionar redução de prejuízos associados a gastos inadequados de reagentes ou a permanência de extrativos no processo de polpação. Este trabalho visa avaliar a influência de diferentes solventes e do tempo de extração na determinação do teor de extrativos lipofílicos em madeiras de eucalipto.

2.2. MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1. Procedência das madeiras utilizadas

Madeira de *Eucalyptus urophylla*, *E. camaldulensis* e *E. urophylla* x *E. grandis* foram utilizadas para este estudo. As madeiras de *E. urophylla* x *E. grandis* e *E. urophylla* foram obtidas de plantios com idades de 5 a 7 anos, pertencentes a empresas brasileiras de celulose (Cenibra e Suzano), e a de *E. camaldulensis* veio de plantios com mais de 12 anos de idade, localizados no México. Cinco clones de *E. urophylla* x *E. grandis* foram selecionados por apresentar teores de extrativos muito diferentes, denominados clones A, B, C, D e E.

Toras de árvores dessas espécies foram descascadas e picadas em cavacos de aproximadamente 3 cm de comprimento e espessura de 1 cm, que foram secos ao ar, moídos e

peneirados para obtenção de serragem com granulometria de 40-60 mesh, segundo normas da Tappi T 204 cm-97 (1997).

2.2.2. *Análise do tempo de extração da madeira*

Quatro amostras de 2,00 g de serragem de *E. urophylla* x *E. grandis* foram submetidas à extração com quatro solventes diferentes (um para cada amostra): tolueno:etanol (2:1), acetona, clorofórmio e diclorometano, em aparelho tipo Soxhlet, por duas horas. O solvente foi removido sob pressão reduzida em evaporador rotatório, obtendo-se um resíduo, que foi pesado. O procedimento foi repetido sucessivas vezes, e o extrativo obtido foi coletado em intervalos de duas em duas horas, até 12 horas, e de quatro em quatro horas até o tempo total de 24 horas de extração.

2.2.3. *Análise do teor de extrativos*

Seguindo norma padronizada pela Tappi T 204 cm-97 (1997), amostras de 2,00 g de madeira de *E. urophylla* x *E. grandis*, *E. urophylla* e *E. camaldulensis* foram submetidas à extração com quatro solventes diferentes (tolueno:etanol 2:1, acetona, clorofórmio e diclorometano) em aparelho tipo Soxhlet, por seis horas. O solvente foi removido sob pressão reduzida em evaporador rotatório, e os resíduos obtidos foram pesados para a determinação do teor de extrativos. Os extratos obtidos em acetona e tolueno:etanol foram ressuspensos em diclorometano (três vezes em 3 mL) para remoção dos compostos lipofílicos. A fração apolar obtida do extrato em acetona é denominada (DCM-A) e a obtida em tolueno:etanol é designada (DCM-TE).

Para a análise dos dados, empregou-se o delineamento experimental inteiramente casualizado, com três repetições para cada madeira e solvente utilizado. Para a comparação das médias, utilizou-se o teste de Newman Keuls, a 5 % de probabilidade (Gomes, 1990).

2.2.4. *Análise por espectroscopia no infravermelho (IV)*

Todos os extratos das madeiras foram submetidos à análise por espectroscopia no infravermelho, em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 1000, na região de 4000 a 500 cm^{-1} . Para os registros dos espectros, as amostras foram preparadas em pastilhas de KBr (1% m/m) ou como filme em placas de NaCl. Em todos os casos foram feitas oito acumulações, com resolução de 4 cm^{-1} .

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das extrações são apresentados nas Figuras 2.1a e 2.1b (p. 34). A acetona e a mistura tolueno:etanol (2:1) extraíram os maiores teores de extrativos em qualquer tempo, apresentando resultados semelhantes aos obtidos com clorofórmio e diclorometano (Figura 2.1b, p. 34).

A análise da Figura 2.1b (p. 34) indica que nas primeiras duas horas de extração, a acetona extraiu 79,0% do extrato total e, após seis horas, 94,0%. A mistura tolueno:etanol, com duas horas, removeu 67,0% da massa total de extrativos e, com seis horas, 95,0% do total. Observou-se que, com duas horas, o clorofórmio extraiu 81,0% do extrato total e, após seis horas, 89,0% dos extrativos já haviam sido removidos. Em duas horas, o diclorometano extraiu 74,0% do total, e seis horas foram necessárias para extrair 80,0% do extrato total. Para se obter 91,0% dos extrativos foram necessárias 12 horas com o uso de diclorometano. Nota-se que a acetona e o tolueno:etanol foram mais eficientes para a remoção dos extrativos num período de seis horas.

Os resultados obtidos com os solventes tolueno:etanol, acetona, diclorometano, clorofórmio na determinação do teor de extrativos das sete amostras de eucalipto são apresentados na Tabela 2.1 (p. 35).

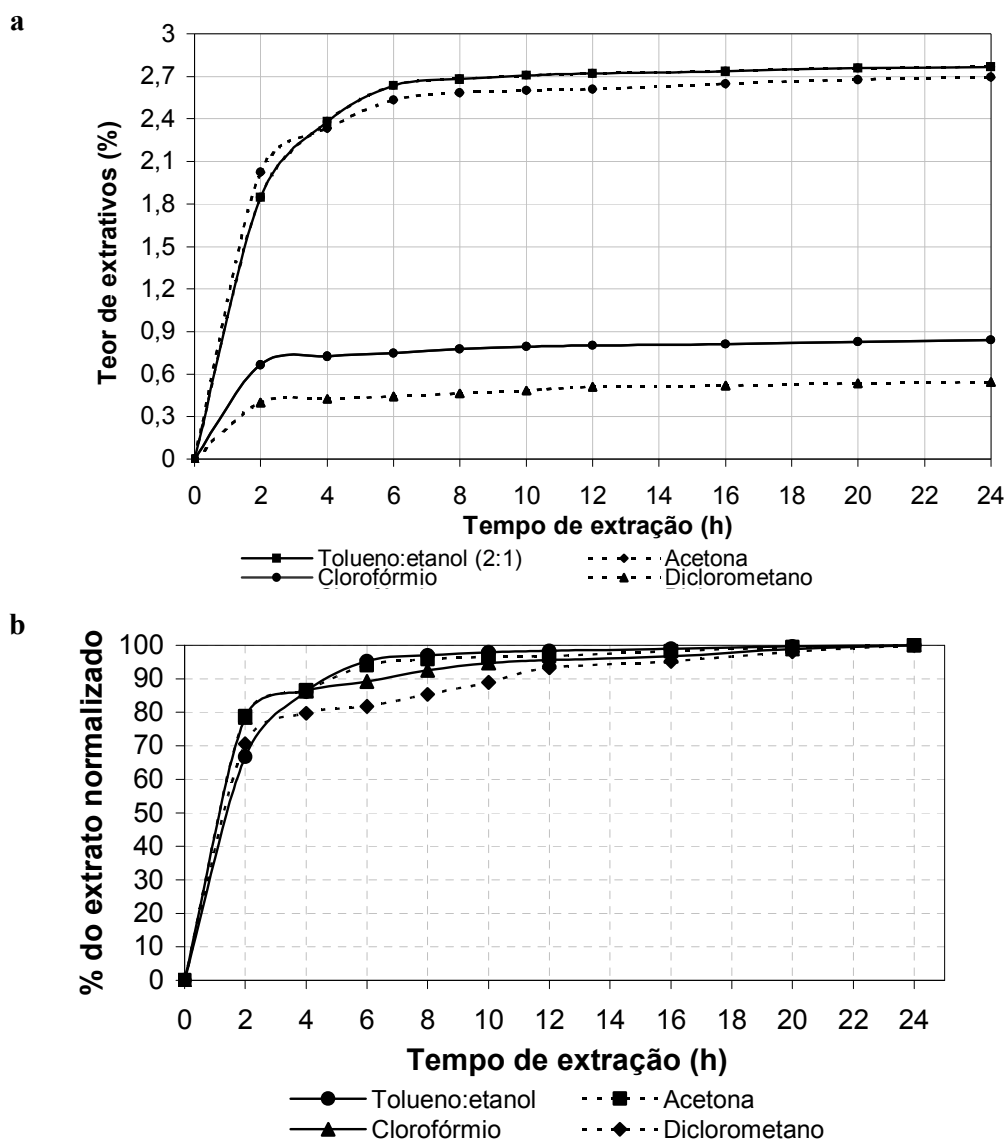


Figura 2.1 – Teores de extrativos de *E. urophylla* x *E. grandis* (clone E) obtidos em acetona, tolueno:etanol (2:1), clorofórmio e diclorometano, em função do tempo de extração (a); porcentagem da extração (b), em função do tempo total (24 horas).

Tabela 2.1 - Médias dos teores (% massa/massa) de extrativos na madeira de sete amostras de eucaliptos extraídas com diferentes solventes, durante 6 horas

Extratos	Teores Médios de Extrativos para os Eucaliptos Testados						
	<i>E. urophylla</i> x <i>E. grandis</i>					<i>E.</i>	<i>E.</i>
	clone-A	clone-B	clone-C	clone-D	clone-E	<i>urophylla</i>	<i>camaldulensis</i>
Acetona	1,32Eb	1,92Da	3,92Aa	2,17Ca	2,19Ca	2,93Ba	3,72Aa
Tolueno:etanol 2:1	2,23Ca	2,03CDa	2,48Bb	1,79Db	1,54Eb	2,03CDb	3,66Aa
Diclorometano	0,38Ac	0,55Ab	0,44Ad	0,53Acd	0,63Ac	0,43Ac	0,56Ab
Clorofórmio	0,54Ac	0,51Ab	0,53Ad	0,73Ac	0,54Ac	0,70Ac	0,56Ab
DCM-TE	0,46Ac	0,63Ab	0,66Acd	0,51Acd	0,46Ac	0,61Ac	0,55Ab
DCM-A	0,49Bc	0,36Bb	0,80Ac	0,35Bd	0,34Bc	0,47Bc	0,47Bb

As médias seguidas pela mesma letra maiúscula, nas linhas, ou pela mesma letra minúscula, nas colunas, não diferem entre si (Newman Keuls; $p > 0,05\%$). DCM-TE: fração apolar do extrato obtido em tolueno:etanol; DCM-A fração apolar do extrato obtido em acetona.

Os dados da Tabela 2.1 indicam que a acetona e a mistura tolueno:etanol foram os solventes mais eficientes para a determinação do teor de extrativos totais em todas as espécies estudadas, dentre os sistemas de solventes testados. A literatura relata que foi verificado o mesmo comportamento para outras espécies de *Eucalyptus* (Cruz *et al.*, 2005; Gomide *et al.*, 2005).

Verificou-se que, para o híbrido das espécies *E. urophylla* x *E. grandis* (clone-A), a mistura de tolueno:etanol (2:1) foi mais eficiente para a remoção de extrativos totais (2,23%), seguida da acetona (1,31%). Já nas amostras de *E. camaldulensis* e *E. urophylla* x *E. grandis* (clone B), a acetona extraiu 3,72% e 1,92%, respectivamente, e a mistura tolueno-etanol, 3,66% e 2,03%, respectivamente, sendo que esses valores não apresentaram diferença estatística entre si. Nas amostras de *E. urophylla* x *E. grandis* (clones C, D e E) e nas de *E. urophylla* e *E. camaldulensis*, o solvente mais eficiente para extração foi a acetona, que extraiu 3,92, 2,17, 2,19, 2,93% e 3,72 % de substâncias, respectivamente.

Para estabelecer o melhor solvente para a determinação do teor de extrativos lipofílicos, observou-se que todas as espécies de *Eucalyptus* apresentaram teores de extrativos que não diferem estatisticamente, nas extrações com diclorometano e clorofórmio. Assim, as quantidades dos extratos obtidos por esses dois solventes, seja por extração direta, a partir do

tratamento com diclorometano dos extratos em acetona (DCM-A), ou com tolueno:etanol (DCM-TE), não foram estatisticamente diferentes (Tabela 2.1, p. 35). Apenas na amostra do *E. urophylla* x *E. grandis* (clone C), foi observado maior teor de extrativos para DCM-A (0,80%); e na amostra do *E. urophylla* x *E. grandis* (clone D), o clorofórmio foi o mais eficiente ao extrair 0,73%.

Estes resultados podem ser úteis para as indústrias de celulose e papel, porque possibilitam a determinação do teor de extrativos totais e lipofílicos e, conseqüentemente, auxiliam na adoção de medidas que visam reduzir prejuízos causados pelos depósitos de *pitch*.

2.3.2. Análise dos extratos por espectroscopia no infravermelho

Ao considerar que nem todos os constituintes químicos presentes nos extrativos estão envolvidos na formação de *pitch*, foram feitas análises por espectroscopia no infravermelho, visando obter informação sobre a composição química dos extratos.

Verificou-se que, para as sete amostras de extrativos, os espectros no infravermelho obtidos com um mesmo solvente foram muito parecidos ou praticamente iguais. Em função disso, a discussão que se segue é considerada válida para todas as amostras listadas na Tabela 2.1 (p. 35).

Na Figura 2.2 (p. 37), são apresentados os espectros no infravermelho obtidos dos extrativos solúveis em diclorometano, clorofórmio, tolueno:etanol e acetona, na amostra do *E. urophylla*. O espectro no infravermelho do extrato em diclorometano (Figura 2.2a, p. 37) revelou absorções em 2.954, 2.919 e 2.850 cm^{-1} correspondentes aos estiramentos de ligação C-H de grupos CH, CH₂ e CH₃, que são comuns em várias classes de compostos alifáticos como ácidos e ésteres graxos, álcoois de cadeia longa e esteróides (Sócrates, 1979; Silverstein *et al.*, 2002). A banda larga que se estende de 2.500 a 3.500 cm^{-1} (ν OH), associada à absorção em 1.715 cm^{-1} (C=O), indica a presença de ácidos carboxílicos. Observou-se a presença de uma ou duas bandas de absorção em torno de 720 cm^{-1} , em função da deformação angular de grupo [CH₂]_n (em que n>4), que indica a presença de compostos contendo cadeia alifática longa. A banda de absorção em 1.734 cm^{-1} é função do estiramento da ligação C=O de éster. Além disso,

a banda em 3.397 cm^{-1} , proveniente do estiramento da ligação OH em alguns álcoois, como β -sitosterol, pode ser causada por esteróide que normalmente está presente, em maior quantidade, em extrativos de madeira (Sjöström e Alén, 1998). Verificou-se, ainda, a presença de bandas de pequena intensidade, em torno de 1.606 e 1.515 cm^{-1} , referentes ao estiramento da ligação C=C (Sócrates, 1979; Silverstein *et al.*, 2002).

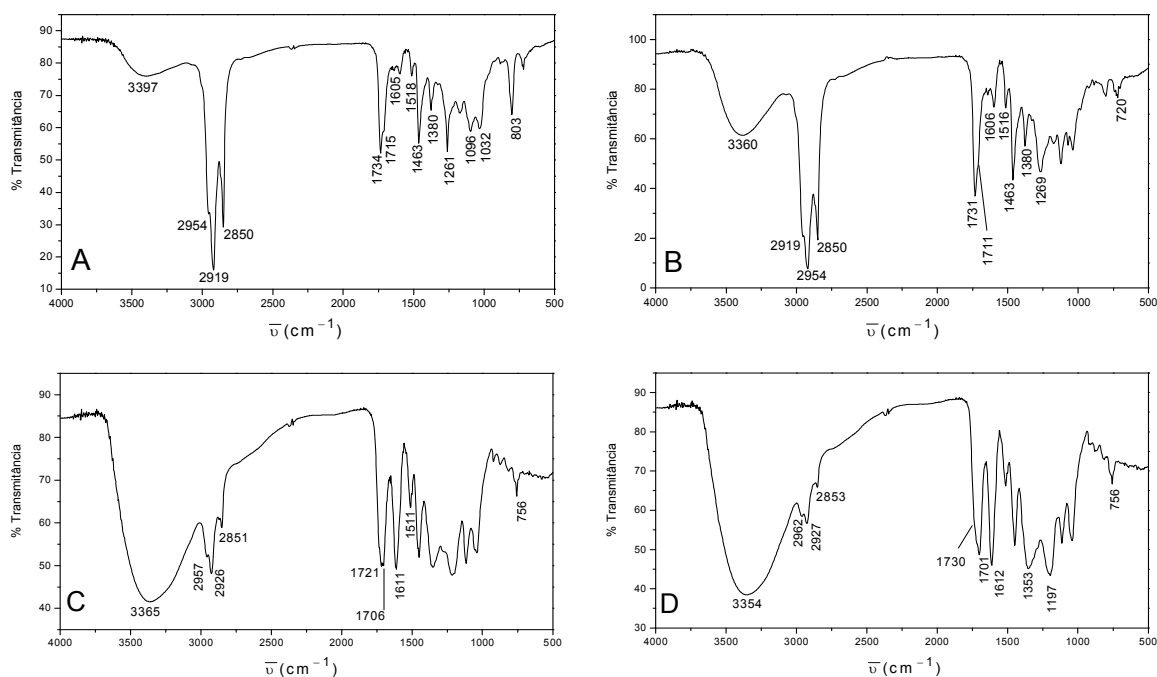


Figura 2.2 – Espectros no infravermelho de extrativos do *E. urophylla* obtidos em diclorometano (A), clorofórmio (B), tolueno:etanol (C) e acetona (D).

Na Figura 2.2B é apresentado o espectro no infravermelho do extrato em clorofórmio, muito semelhante ao da Figura 2.2A, demonstrando que o clorofórmio extrai praticamente os mesmos compostos que o diclorometano.

Os espectros das Figuras 2.2C e 2.2D, correspondentes aos extrativos solúveis em tolueno:etanol e acetona, respectivamente, são muito semelhantes; porém diferentes dos espectros das Figuras 2.2A e 2.2B. Como estes dois solventes são mais polares que o diclorometano, espera-se que extraiam, além dos compostos obtidos em diclorometano e clorofórmio, compostos polares. Esses espectros apresentaram uma banda intensa na região de

1.706 cm^{-1} (ν C=O), que, associada à banda larga observada entre 2.500-3.500 cm^{-1} , indica a presença de ácidos graxos na amostra. As bandas compreendidas no intervalo de 2.840-2.570 cm^{-1} , juntamente com duas absorções em 720 cm^{-1} , indicam que alguns dos compostos alifáticos são de cadeia longa. As bandas em torno de 1.720-1.735 cm^{-1} , também presentes nos espectros 2.2A e 2.2B (p. 37), indicaram a presença de ésteres.

Em função da intensidade da banda centrada em 3.410 cm^{-1} , relativa ao estiramento O-H, pode-se deduzir que a amostra provavelmente apresenta em sua constituição outras substâncias hidroxiladas, como alguns carboidratos e compostos fenólicos (Sjöström e Alén, 1998; Gullichsen e Paulapuro, 2000; Morais *et al.*, 2005). Foram detectadas, também, bandas de grande intensidade em torno de 1.611, 1.510 e 1.450 cm^{-1} , referentes ao estiramento da ligação C=C de compostos aromáticos, indicando que estes solventes extraíram maior quantidade dessa classe de compostos.

Na Figura 2.3 (p. 39) são mostrados os espectros no infravermelho dos resíduos insolúveis (A e B) e extrativos solúveis em diclorometano (C e D). Ao comparar as Figuras 2.3C e 2.3D (p. 39), observa-se que elas são semelhantes. Nota-se, ainda, que ambas são também similares às Figuras 2.2A e 2.2B (p. 37), indicando que o uso sequencial de acetona/diclorometano ou tolueno:etanol 2:1/diclorometano e diclorometano resulta na extração dos mesmos compostos lipofílicos obtidos na extração direta com diclorometano ou clorofórmio.

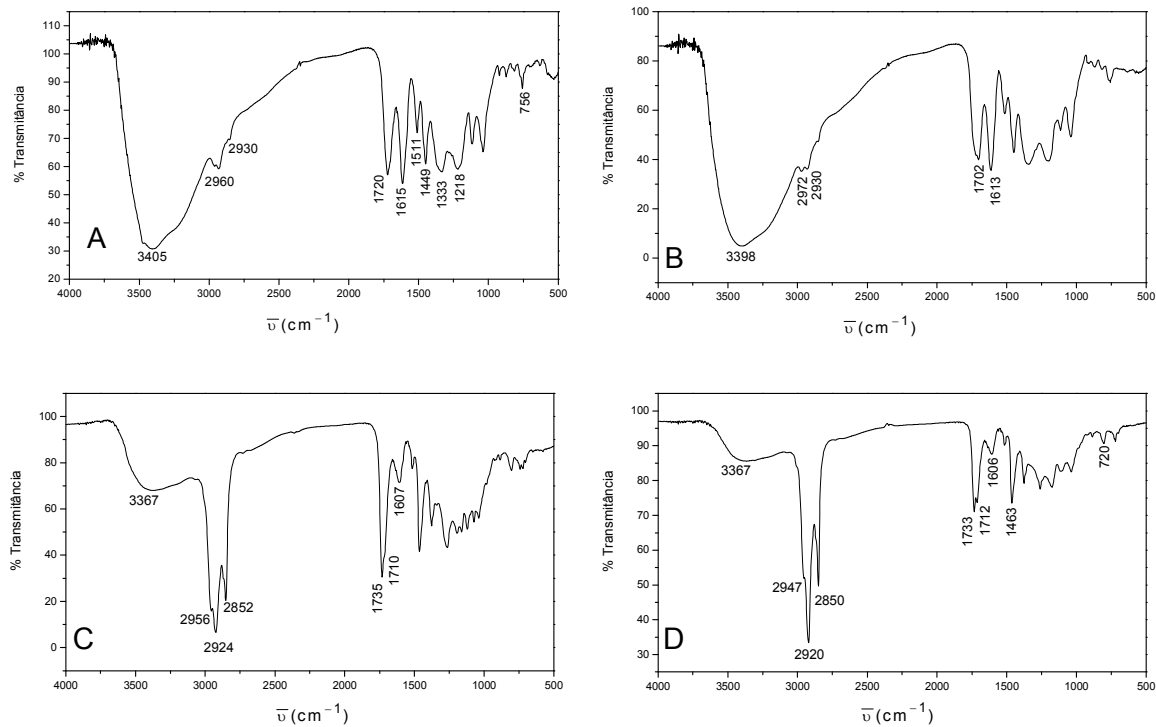


Figura 2.3 – Espectros no infravermelho de extratos de *E. urophylla* ressuspendidos em diclorometano: obtidos em tolueno:etanol (A - fração polar e C - fração lipofílica) e acetona (B - fração polar e D – fração lipofílica).

2.4. CONCLUSÕES

Os espectros no infravermelho das frações obtidas em diclorometano, por extrações seqüenciais dos extratos preparados com acetona (DCM-A) ou tolueno:etanol (DCM-TE), apresentaram perfis semelhantes aos dos extrativos lipofílicos, quando comparados com os espectros obtidos para as amostras preparadas pela extração direta com diclorometano ou clorofórmio.

Nenhuma diferença significativa foi verificada entre as porcentagens de compostos lipofílicos dos extratos obtidos em acetona ou tolueno etanol e dos obtidos nas extrações diretas com diclorometano e clorofórmio para a maioria das amostras (Tabela 2.1, p. 35).

A maior parte dos compostos pertencentes aos extratos obtidos em acetona ou tolueno:etanol possui caráter polar, e apenas uma pequena fração possui características lipofílicas, para o sistema de solventes estudados.

Tanto a acetona quanto a mistura tolueno:etanol podem ser empregadas para a determinação do teor de extrativos totais em madeira de eucaliptos, tendo a acetona resultado na obtenção de maiores porcentagens de extrativos totais em quase todas as madeiras de eucaliptos analisadas.

O teor de extrativos lipofílicos pode ser determinado pelo diclorometano ou clorofórmio em extrações diretas, ou ainda a partir da determinação do teor de extrativos totais (acetona ou tolueno:etanol) com extração seqüencial com diclorometano do extrato obtido em acetona ou tolueno:etanol.

3 Estudo comparativo de extratos lipofílicos de madeira de *E. camaldulensis*, *E. urograndis* e *E. urophylla* por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (CG-EM)*

3.1. INTRODUÇÃO

Atualmente, as madeiras de fibra curta são as principais fontes para produção de polpa celulósica e papel. Destaca-se a madeira de eucaliptos, principal espécie utilizada nos países da Península Ibérica e na América do Sul (Hillman, 2002). Este interesse em madeira de eucalipto é devido principalmente ao rápido crescimento e à excelente qualidade da polpa final obtida, em termos de polpação e branqueamento (Sjöström e Alen, 1998; Gullichsen e Paulapuro, 2000; Silvestre *et al.*, 2005; Neto *et al.*, 2005).

Nos últimos anos, os estudos da composição química dos extratos e comportamento da madeira de eucalipto têm-se concentrado em madeira de *E. globulus*, que é a espécie predominante nos países de climas frios (países da Península Ibérica). Destacam-se os estudos relacionados aos componentes lipofílicos dos extrativos de madeira dessa espécie (Swan e Akerblom, 1967; Santos *et al.*, 1997; Wallis *et al.*, 1997; Gutiérrez *et al.*, 1998, 1999, 2001; Freire *et al.*, 2002a, 2004; Sun e Tomkinson, 2003), devido ao seu impacto na formação de depósitos de *pitch* (Manji *et al.*, 2005; Freire *et al.*, 2002b; Gutiérrez *et al.*, 1998) e também porque estes componentes contribuem para o maior consumo de reagentes durante o processo de branqueamento (Freire *et al.*, 2005, 2006a; Neto *et al.*, 2004, 2005; Silvestre *et al.*, 2005).

A fração lipofílica do extrato de *E. globulus* é constituída principalmente de ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos, triacilglicerídeos e esteróides (Swan e Akerblom, 1967; Santos *et al.*, 1997; Wallis e Wearne, 1997; Gutiérrez *et al.*, 1998, 1999, 2001; Freire *et al.*, 2002a, 2004, 2006a).

* Este trabalho foi publicado no *Journal Wood Science*, 2007, DOI 10.1007/s10086-007-0901-0

Embora as informações obtidas sobre *E. globulus* possam ser usadas para projetar estratégias de prevenção de episódios de *pitch* em polpa celulósica, utilizando outras espécies de eucaliptos, sabe-se que o gênero *Eucalyptus* apresenta significativas variações na composição química dos extratos dentro da mesma espécie e com mudanças de localizações geográficas (Bland, 1985; Gutiérrez *et al.*, 1999; Freire *et al.*, 2002a).

O grande interesse no uso de eucaliptos para produção de polpa celulósica, no Brasil, tem promovido pesquisas visando à seleção genética de clones, buscando melhorar a qualidade e produtividade dos eucaliptos nas florestas brasileiras (Gonçalves *et al.*, 2001; Caixeta *et al.*, 2003a, b). Nesta perspectiva, o conhecimento detalhado da composição química da fração lipofílica de extrativos de madeira das espécies de eucaliptos cultivadas no Brasil (*E. grandis*, *E. urophylla* e *E. urograndis*) será uma importante contribuição para melhorar estratégias industriais de prevenção de depósitos de *pitch* durante o processo de polpação e branqueamento (Cruz *et al.*, 2006; Barbosa *et al.*, 2005, 2006; Freire *et al.*, 2006a). Porém, apesar da importância dessas espécies de eucaliptos para a indústria brasileira, poucas pesquisas têm sido realizadas investigando a composição química dos extrativos lipofílicos dessas espécies no País.

Dentro de um amplo projeto, visando detalhar a composição química de madeira de eucaliptos cultivado no Brasil, neste trabalho foi realizada uma análise química de extrativos lipofílicos de *E. urograndis*, *E. urophylla* e *E. camaldulensis*, antes e depois da hidrólise alcalina. Esta última espécie, apesar de não ser muito cultivada no Brasil, é de grande importância na indústria de polpa e celulose no México e na Tailândia, sendo inserida no trabalho com enfoque comparativo.

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1. Amostras

As amostras de madeira de *E. urograndis* e *E. urophylla* foram obtidas de plantações brasileiras com oito anos de idade, e as de *E. camaldulensis*, de plantações mexicanas com 12 anos de idade.

Toras de árvores dessas espécies foram descascadas e picadas em cavacos de aproximadamente 5 cm de comprimento, que foram secados em temperatura ambiente, moídos e peneirados para obtenção de serragem com granulometria de 0,40 mm (40-60 mesh), segundo normas da Tappi (T 204 cm-97).

3.2.2. *Extração*

As amostras de serragem (2,00 g) foram submetidas à extração com acetona por seis horas, em aparelho tipo Soxhlet. O solvente foi removido sob pressão reduzida em evaporador rotatório, obtendo-se um extrato que foi pesado. Todas as extrações foram feitas em triplicata e o rendimento da extração foi expresso em porcentagem em relação à massa de madeira seca.

Para isolar a fração lipofílica, o extrato em acetona foi redissolvido em diclorometano (3 x 2 mL) e, em seguida, filtrado. Essa fração solúvel foi evaporada e submetida à derivatização e analisada por CG-EM, antes e depois da hidrólise alcalina, como descrito a seguir.

3.2.3. *Hidrólise alcalina*

Em um frasco de fundo redondo (10 mL), foram colocadas 10 mg do extrato obtido em diclorometano, seguidos por 1,8 mL de solução aquosa de KOH (3 mol L⁻¹) e por 0,2 mL de metanol. A mistura foi refluxada sob atmosfera de nitrogênio por uma hora. Em seguida, foi resfriada até temperatura ambiente, acidificada com solução aquosa de HCl (3 mol L⁻¹) até pH~2 e extraída com diclorometano (3 x 2 mL). Os extratos orgânicos combinados foram secados com MgSO₄ anidro. Após filtração, o solvente foi completamente removido sob pressão reduzida em evaporador rotatório.

3.2.4. *Derivatização*

Alíquotas (2,0 mg) dos extratos lipofílicos hidrolisados e não-hidrolisados foram pesadas em um vidro internamente cônico (próprio para este processo) e, em seguida, dissolvida em 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. Da solução obtida, apenas 1 μ L foi injetado no CG-EM, sendo o procedimento realizado em triplicata.

3.2.5. Análise por CG-EM

As análises foram realizadas no aparelho GC-MS PQ5050A da marca Shimadzu, utilizando coluna capilar de sílica fundida DB-5 (5% de difenil e 95% dimetilsiloxano), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme de 0,25 μ m e hélio como gás de arraste. As condições cromatográficas foram as seguintes: a temperatura do injetor foi de 290°C iniciando com 80 °C por 5 minutos, aumentando de 80°C a 290°C na razão de 4°C/min. A temperatura final permaneceu em 290°C por 40 minutos. A temperatura do detector e da interface do sistema CG-EM foi de 290°C (Silvestre *et al.*, 2001; Freire *et al.*, 2002). O detector de massas operou com ionização por impacto de elétrons de 70 eV e varredura de massas de 30 a 600 *m/z*.

A identificação dos componentes dos extratos foi realizada por comparação dos espectros de massas do banco de dados do aparelho (Wiley 330.000) com dados da literatura e também com injeção de amostras de substâncias padrão.

Para a análise semiquantitativa, o equipamento de CG-EM foi calibrado com compostos de referência puros, representando as principais classes de componentes encontrados nos extrativos de madeira (ácido hexadecanóico, hexadecan-1-ol, ácido 16-hidroxiexadecanóico, ácido 2-hidroxiocetadecanóico, tetracosano, β -sitosterol e ácido *trans*-ferúlico). Os fatores de respostas relativos necessários para obter uma quantificação mais correta das áreas dos picos foram calculados como uma média de 16 análises.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A extração com acetona foi realizada visando obter a quantidade de extrativos totais, incluindo extrativos polares e lipofílicos. A fração lipofílica da madeira foi facilmente isolada do extrato obtido em acetona pela dissolução fracionada em diclorometano (Del Río *et al.*,

1998, Silvério *et al.*, 2006).

A quantidade total de extrativos (extrato em acetona) do *E. camaldulensis* (3,72%, DP = 0,028) foi muito maior do que os valores encontrados para o *E. urograndis* (1,32%, DP = 0,015) e *E. urophylla* (2,93%, DP = 0,035); entretanto, a fração solúvel em diclorometano dos extratos obtidos em acetona (extrativos lipofílicos) apresentou valores similares, aproximadamente 0,47% (DP = 0,040) para *E. camaldulensis*; 0,38% (DP = 0,047) para *E. urograndis* e 0,48% (DP = 0,041) para *E. urophylla*.

As quantidades dos extrativos lipofílicos encontrados nas amostras estudadas foram significativamente maiores do que os valores típicos (~0,26%) encontrados em *E. globulus* (Freire *et al.*, 2006a; Gutiérrez *et al.*, 1999), embora no caso de *E. urograndis* os valores encontrados estivessem de acordo com resultados previamente publicados (Freire *et al.*, 2006a).

A análise por CG-EM dos extratos lipofílicos derivatizados antes e depois da hidrólise alcalina das três espécies revelou que eles foram bastante semelhantes do ponto de vista qualitativo (Tabela 3.1, p. 47). Por isso, apenas será mostrado o cromatograma típico obtido para os extrativos lipofílicos de *E. urograndis*, depois de hidrólise (Figura 3.1, p. 46). Os compostos identificados e as quantidades encontradas nos extratos, antes e depois da hidrólise, são mostrados na Tabela 3.1 (p. 47). Esses compostos podem ser agrupados em três classes principais de acordo com as estruturas químicas, como mostrado na Figura 3.2 (p. 49).

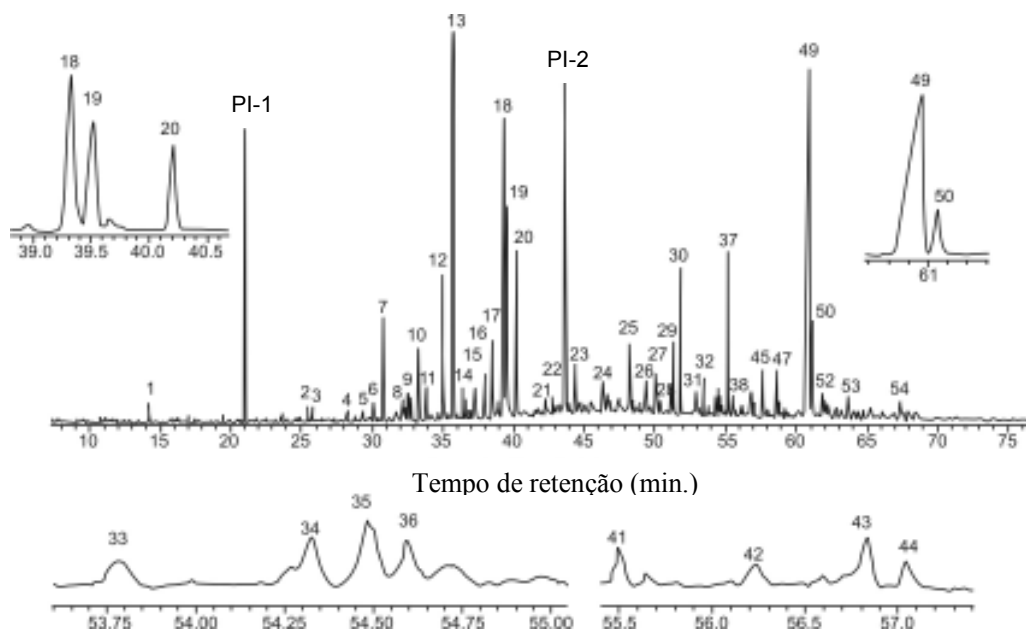


Figura 3.1. Cromatograma de íons totais do extrato de madeira de *E. urograndis* em diclorometano: PI-1 e PI-2: padrões internos: ácido hexadecanodióico e tetracosano, respectivamente.

Tabela 3.1. Componentes (mg do composto/kg de madeira seca) identificados no extrato lipofílico, antes e depois da hidrólise, das três espécies de *Eucalyptus* (*E. urograndis*, *E. camaldulensis* e *E. urophylla*). Os números referem-se aos picos do cromatograma da Figura 3.1 (p. 46)

Pico	Composto	[M ⁺]	Principais fragmentos	<i>Eucalyptus</i>					
				<i>urograndis</i>		<i>camaldulensis</i>		<i>urophylla</i>	
				AH [#]	DH	AH	DH	AH	DH
1	Glicerol	308 (<1%)	73(100), 147(32), 215(17)	97.3	4.63	9.40	8.40	3.80	7.30
2	Ácido dodecanóico	272 (<1%)	73(100), 117(47), 129(19), 257(18)		4.17		7.98		
3	Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico	254(100)	73(72), 224(100), 239(38), 254(100)	4.40	7.06				
4	Ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico	312 (19)	78(100), 253(25), 267(31), 282(17), 297(43)	4.50	5.69				
5	Ácido nonanodióico	332(<1%)	55(36), 73(100), 75(85)	2.00	4.32		4.81		
6	Ácido tetradecen-9-enóico	298(1,7%)	73(100), 75(83), 117(43), 129(22), 283(4)		8.10				
7	Ácido tetradecanóico	300(<1%)	73(100), 75(87), 117(60), 132(17), 129(24), 285(22)	5.50	33.7	16.9	41.3	2.40	10.9
8	Ácido <i>cis</i> -ferúlico	338(17)	73(100), 293(10), 308(6), 323(10), 338(11)		12.6		13.9		
9	Ácido pentadec-9-enóico	312(<1%)	73(88), 75(100), 117(52), 129(19), 132(6), 297(5)		2.97		28.1		
10	Ácido pentadecanóico	314(<1%)	73(100), 75(86), 117(62), 129(24), 132(20), 299(20)	5.40	25.1	10.0	50.2	1.60	7.10
11	Hexadecan-1-ol	314(<1%)	43(52), 73(45), 75(100), 299(41)	4.40	6.47	2.60	9.87		3.50
12	Ácido hexadecan-9-enóico	326(<1%)	73(100), 75(93), 117(74), 129(28), 145(10), 311(22)	11.6	39.2	27.5	53.5	1.90	10.6
13	Ácido hexadecanóico	328(1,7%)	73(100), 75(84), 117(65), 129(29), 145(14), 313(25)	125.4	161.4	115.9	189.2	46.5	77.6
14	Ácido <i>trans</i> -ferúlico	338(29%)	73(100), 293(16), 308(15), 323(20), 338(29)		20.7		24.8		
15	Ácido heptadec-9-enóico	340(<1%)	73(96), 75(100), 117(41), 129(31), 145(10), 325(6)		10.3	6.40	13.4		
16	Ácido heptadecanóico	342(1,3%)	73(100), 75(88), 117(69), 129(28), 145(14), 327(24)	5.00	11.6	3.90	9.05		4.00
17	Octadecan-1-ol	342(<1%)	43(56), 73(51), 75(100), 327(54)	13.9	39.1	5.90	23.6	2.70	
18	Ácido octadec-9,12-dienóico	352(<1%)	73(94), 75(100), 129(19), 337(11)	129.4	172.6	80.1	104.5	23.6	49.1
19	Ácido octadec-9-enóico	354(1,2%)	73(96), 75(100), 117(49), 129(35), 145(13), 339(14)	68.5	145.8	92.1	159.9	21.3	64.3
20	Ácido octadecanóico	356(2,5%)	73(100), 75(79), 117(63), 129(28), 145(15), 341(20)	27.9	71.1	25.2	82.7	16.9	47.9
21	Ni - Hidrocarboneto	-	43(84), 57(100), 71(51), 85(32), 99(8)	1.10	6.63			0.80	
22	Eicosan-1-ol	270(<1%)	73(50), 75(100), 355(51)	9.30	3.41				
23	Ácido eicosanóico	384(2,8%)	73(100), 75(73), 117(63), 129(31), 145(18), 369(18)	5.00	6.75	6.60	24.3		7.30
24	Ni - Hidrocarboneto	-	43(89), 57(100), 71(69), 85(32), 99(10)	54.2	1.68			0.90	2.10
25	Ácido docosanóico	412(4,7%)	73(100), 75(77), 117(70), 129(30), 145(20), 397(19)	15.9	14.4	4.40	24.1		9.70
26	Hidrocarboneto	-	43(88), 57(100), 71(71), 85(36), 99(10)	2.10	1.57	1.10			
27	Ácido tricosanóico	426(6,1%)	73(100), 75(60), 117(71), 129(33), 145(22), 411(22)	15.0	12.1		8.15		

28	Hidrocarboneto	-	43(91), 57(100), 71(77), 85(44), 99(14)	2.40	2.10	1.00				2.50
29	Tetracosan-1-ol	426(<1%)	43(80), 73(63), 75(100), 411(70)		19.0					
30	Ácido tetracosanóico	440(5,1%)	73(100), 75(76), 117(74), 129(32), 145(25), 425(22)	41.90	50.8	6.40	51.7	3.50	14.0	
31	Hidrocarboneto	-	43(88), 57(100), 71(71), 85(43), 99(14)	2.10	1.98	1.50	11.4	4.0	2.70	
32	Ácido pentacosanóico	454(4,9%)	73(100), 75(67), 117(66), 129(29), 145(25), 439(16)	13.3	12.8		93.4		28.1	
33	Hexacosan-1-ol	254(<1%)	43(81), 57(63), 73(61), 75(100), 439(60)	2.40	3.24					
34	Ácido 2-hidroxitetracosanóico	528(<1%)	73(100), 147(32), 411(23)		8.32		13.3			
35	Ácido 22-hidroxidocosanóico	528(<1%)	73(95), 75(100), 204(22), 217(12), 497(10)		5.24		40.6			
36	Hidrocarboneto	-	43(89), 57(100), 71(72), 85(46), 99(14)	1.00	1.53					2.00
37	Ácido hexacosanóico	468(6,4%)	73(100), 75(76), 117(70), 129(32), 145(28), 453(21)	38.6	78.5	2.20		7.60		
38	Estigmast-5-en-3-ol	414(<1%)	43(100), 57(67), 147(37), 396(23)	6.00	34.2	48.7	25.1	8.00		
39	Ácido heptacosanóico	482(6,4%)	73(100), 75(66), 117(68), 129(29), 145(22), 467(18)				34.2		7.40	
40	Coletano-8-en-3-ona	-	43(100), 135(71), 394(48)				13.3		28.9	
41	n.i.esteróide	-	43(100), 147(44), 396(24)	32.6	7.65	2.10				
42	n.i.esteróide	-	73(66), 131(100), 147(20)	19.8	6.02	5.90				33.9
43	Coletano-3,5-diol	548(<1%)	73(100), 129(93), 329(44), 353(16), 368(29)		13.4	6.80	15.5			
44	n.i.esteróide	-	55(100), 73(94), 129(69), 329(32), 368(22)		5.36	6.60				
45	Ácido 24-hidroxitetracosanóico	512(17%)	73(95), 75(100), 204(22), 217(12), 497(10)	5.7	15.2		16.4			
46	Octacosan-1-ol	482(<1%)	43(100), 57(86), 75(87), 467(50)						7.00	
47	Ácido octacosanóico	496(7,0%)	73(100), 75(67), 117(66), 129(32), 145(31), 481(18)		29.8				4.60	
48	n.i.esteróide	-	41(100), 55(89), 81(70), 205(34)						18.2	
49	β -Sitosterol	486(9,9%)	43(100), 73(83), 129(80), 357(24), 396(29)	512.0	608.3	251.2	504.5	67.5	196.5	
50	β -Sitostanol	488(8,6%)	43(87), 75(100), 215(45), 473(11)	48.6	67.9	46.2	127.4	8.7	14.4	
51	Ácido 25-Hidroxipentacosanóico	542(6,9%)	73(88), 75(100), 204(24), 217(12), 525(13)				23.6			
52	Ácido 26-Hidroxieacosanóico	556(17%)	73(95), 75(100), 204(22), 217(12), 497(10)		25.6					
53	Estigmasta-5,22-dien-3-ol	484(22%)	43(76), 73(100), 431(28), 469(5)	22.7	28.6		62.9			
54	Stigmast-4-en-3-ona	412(12%)	43(100), 124(89), 229(29), 288(19)	14.8	29.0	22.5				
Total identificado				1256.4	1853.2	790.9	1903.66	227.6	588.6	
Não identificado				115.3	34.5	18.2	11.4	23.9	43.2	
Total				1371.7	1887.7	809.1	1915.1	251.5	631.8	

#AH: antes da hidrólise, DH: Depois da hidrólise, n.i.: não identificado. (< 1%) Não detectado o pico do ion molecular;

Depois da hidrólise alcalina, observou-se um crescimento na quantidade total de extrativos detectados por CG-EM (Tabela 3.1, p. 47, Figura 3.2), com destaque para os ácidos graxos e esteróides. Isso confirma a presença de grande quantidade de estruturas esterificadas como ésteres, triacilglicerídeos, entre outras, no extrato original (Wallis e Wearne, 1997; Gutiérrez *et al.*, 1999; Freire *et al.*, 2002a, 2006a), de acordo com trabalhos anteriores (Swan e Akerblom, 1967; Santos *et al.*, 1997; Gutiérrez *et al.*, 1999, 2001; Freire *et al.*, 2002a, 2004, 2006a; Silvestre *et al.*, 2005).

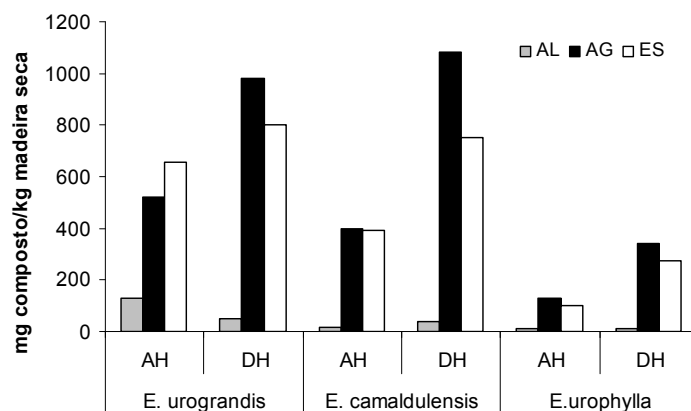


Figura 3.2 – Principais classes de compostos presentes nos extratos lipofílicos das espécies de eucaliptos investigadas. Antes (AH) e depois (DH) da hidrólise alcalina. AL álcoois graxos; AG ácidos graxos; ES esteróides.

Ácidos graxos representam a principal classe de componentes apolares na fração lipofílica dos extrativos (depois da hidrólise), com destaque para os ácidos hexadecanóico (ácidos palmítico), ácido octadec-9-enóico (ácido oléico) e ácido octadeca-9,12-dienóico (ácido linoléico) presente em maior quantidade em todas as três espécies (Tabela 3.1, p. 47) (Gutiérrez *et al.*, 1999; Freire *et al.*, 2002a). Outros ácidos graxos também identificados foram os ácidos nonanodióico, dodecanóico, tetradecanóico, pentadecanóico, heptadecanóico, octadecanóico, eicosanóico, tricosanóico, tetracosanóico, pentacosanóico, hexacosanóico, heptacosanóico e octacosanóico. Os ácidos dodecanóico e tricosanóico foram detectados nos extratos de *E. urograndis* e *E. camaldulensis* (depois da hidrólise), enquanto o ácido heptacosanóico foi identificado somente nos extratos dos *E. urophylla* e *E. camaldulensis* depois da hidrólise.

Destacam-se os ácidos pentadecanóico, heptadecanóico, tricosanóico, pentacosanóico e heptacosanóico que representam os ácidos graxos de cadeia com número ímpar de carbonos que foram identificados nos extratos de madeira.

A quantidade de ácidos graxos encontrada nos extratos de *E. urograndis* e *E. camaldulensis* foi significativamente maior (aproximadamente o dobro) que a encontrada nos extratos de *E. globulus* (Freire *et al.*, 2002a) depois da hidrólise. Já o *E. urophylla* apresentou valores semelhantes aos do *E. globulus* (Freire *et al.*, 2002a). Do ponto de vista de formação de *pitch*, isto é uma vantagem do *E. urophylla* em relação às outras duas espécies estudadas.

Os espectros de massas desta classe de composto apresentam um perfil de fragmentação característico, mostrando como principais sinais os dos íons m/z 73 $[(CH_3)_3Si]^+$, 117 $[(CH_3)_3SiOOC]^+$, 132 $[(CH_3)_3SiOOCCH_3]^+$ e $[M-CH_3]^+$ (Budzikiewicz e Djerassi, 1967; Freire *et al.*, 2002a, 2003), como mostrado na Figura 3.3.

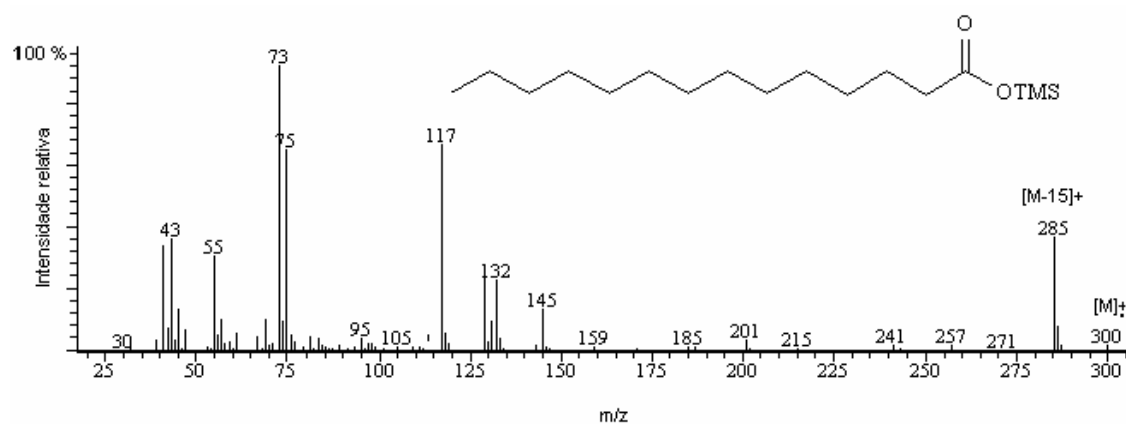


Figura 3.3 – Espectro de massas do ácido tetradecanóico derivatizado com TMS.

O pico base em m/z 73 representa o íon formado pelo grupo trimetilsilil. Os picos em m/z 132 e m/z 145, observados no espectro, são produtos de um rearranjo clássico do tipo McLafferty ocorrido no íon molecular (Budzikiewicz *et al.*, 1967), como ilustrado na Figura 3.4 (p. 51)..

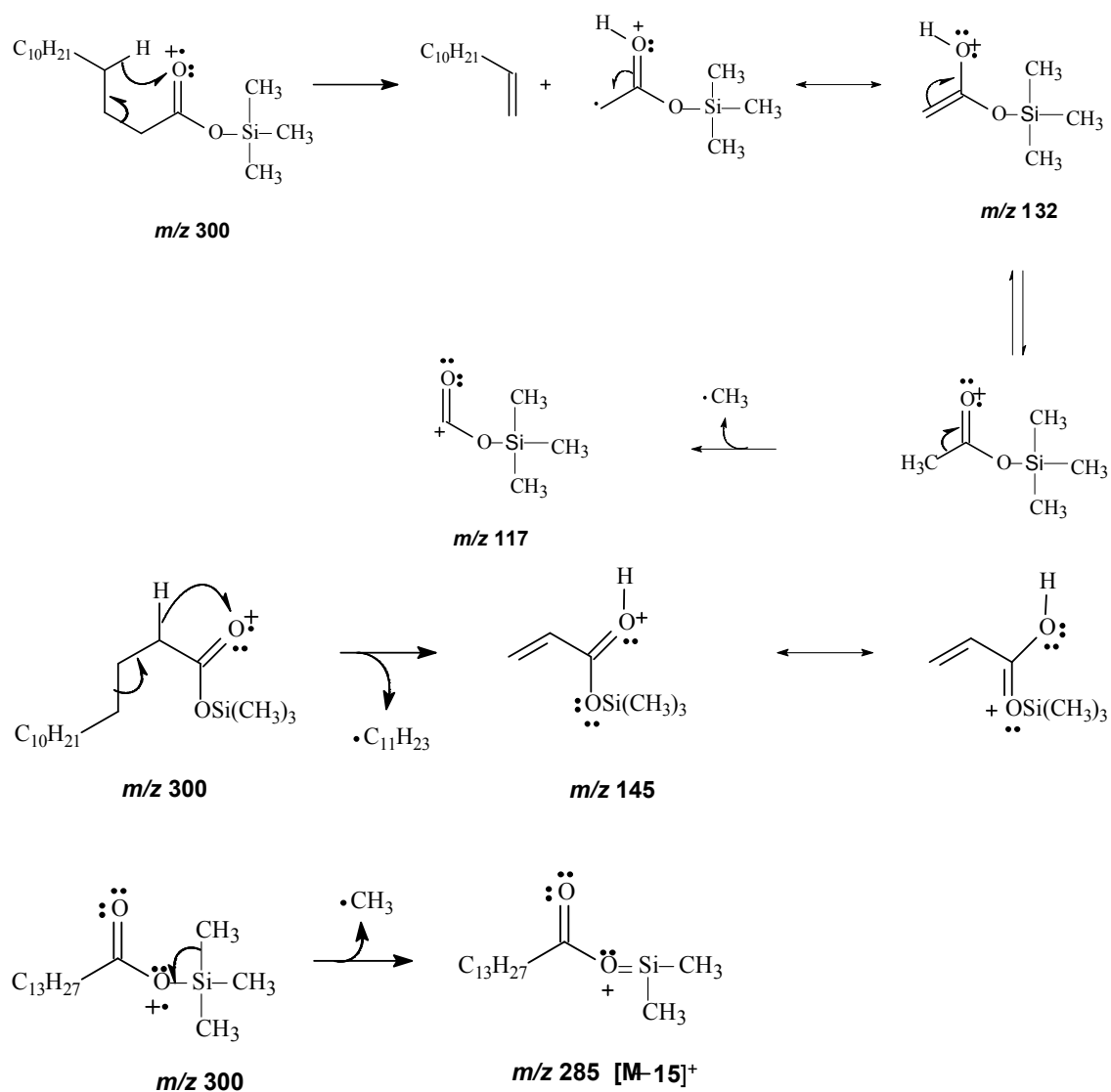


Figura 3.4 – Fragmentação do ácido tetradecanóico derivatizado com TMS originando os íons m/z 117, m/z 132 e m/z 145.

O rearranjo ocorre via anel de seis membros, resultando em um alqueno e um íon m/z 132, o qual, posteriormente, levará ao íon m/z 117 pela saída de um radical metila (Budzikiewicz *et al.*, 1967). O fragmento em m/z 285 [M-15]⁺ ocorre pela saída de um radical metila do grupo trimetilsilil, que pode também ser originário da cadeia carbônica. Entretanto, devido à maior facilidade do silício em acomodar os elétrons, esse radical é eliminado preferencialmente do grupo trimetilsilil (Clayden *et al.*, 2004).

O padrão de fragmentação desses ácidos é similar aos ácidos graxos de cadeia com

número ímpar de carbonos. Da mesma forma, os ácidos graxos com uma insaturação não apresentam diferenças significativas. Na Figura 3.3 (p. 50), os picos em m/z 73, m/z 117, m/z 132, $[M-15]^+$ e $[M]^+$ continuam representativos de íons característicos dos ácidos graxos, como pode ser observado, para exemplificar, no espectro de massas do ácido (*Z*)-octadec-9-enóico derivatizado com TMS (Figura 3.5). Os espectros de massas desses compostos foram comparados com dados da literatura (Budzikiewicz *et al.*, 1967) e confirmados pelos espectros de massas padrões.

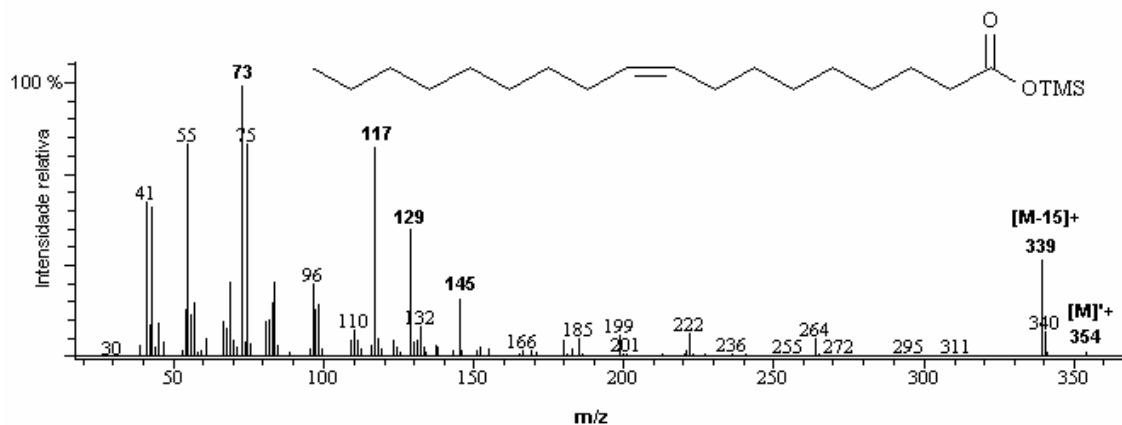


Figura 3.5 – Espectro de massas do ácido (*Z*)-octadec-9-enóico derivatizado com TMS.

Já os ácidos graxos com duas insaturações mostram diferenças expressivas em relação aos anteriores, como a ausência dos picos em $m/z = 117$, 132 e 145, como se pode observar no espectro de massas do ácido (9*Z*,12*Z*)-octadeca-9,12-dienóico derivatizado com TMS (Figura 3.6, p. 53).

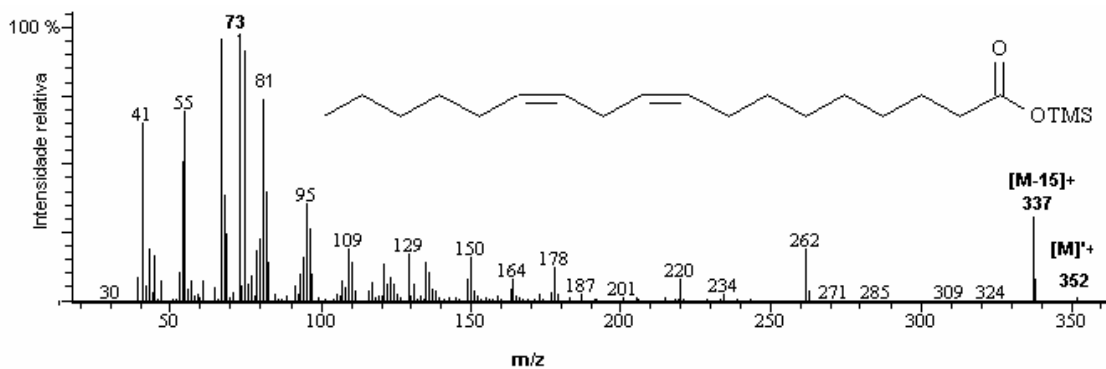


Figura 3.6 – Espectro de massas do ácido (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienóico derivatizado com TMS.

A análise por CG-EM também permitiu a identificação de vários ácidos ω -hidroxiácidos em pequenas quantidades, com destaque para os ácidos 22-hidroxicosanoico e 24-hidroxitetracosanoico nos extratos das madeiras de *E. urograndis* e *E. camaldulensis* (depois da hidrólise); o ácido 25-hidroxipentacosanoico no extrato do *E. camaldulensis*, e o ácido 26-hidroxiexacosanoico apenas no extrato do *E. urograndis*, depois da hidrólise. O espectro de massas desses compostos derivatizados com trimetilsilil mostrou alguns picos característicos desta classe de compostos (Draffan *et al.*, 1968; Petersson, 1972). Tem-se, por exemplo, m/z 117, 129 e $[M-15]^+$, conforme ilustrado para o ácido 22-hidroxicosanoico na Figura 3.7.

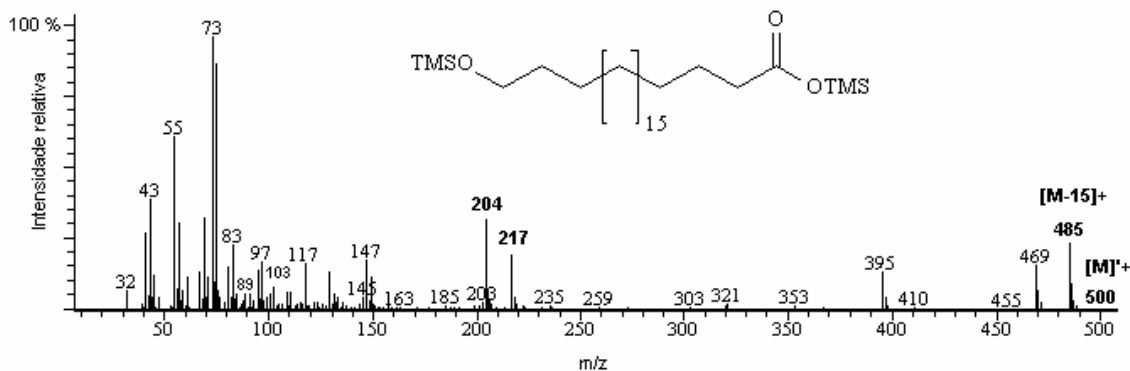


Figura 3.7 – Espectro de massas do ácido 22-hidroxicosanoico.

No espectro da Figura 3.7, destacam-se também os picos em m/z 204 $[C_8H_{20}O_2Si_2]^+$ e 217 $[C_9H_{21}O_2Si_2]^+$, que são fragmentos iônicos originários de rearranjo de dois grupos

trimetilsilil em compostos alifáticos de cadeia longa, como, ácidos graxos ω -hidroxilados ou ácidos dicarboxílicos de cadeia longa (Sharkey *et al.*, 1957; Budzikiowicz *et al.*, 1967). Entretanto, a presença de picos em m/z 89 e 103, que são íons específicos de fragmentação de álcoois alifáticos, descarta a possibilidade de ser um ácido dicarboxílico de cadeia longa, conforme as fragmentações apresentadas na Figura 3.8 (Sharkey *et al.*, 1957; McCloskey *et al.*, 1968). Além disso, a fragmentação característica desses ácidos ω -hidroxilados foi confirmada pelo espectro de massas de amostra-padrão do ácido 16-hidroxiexadecanóico.

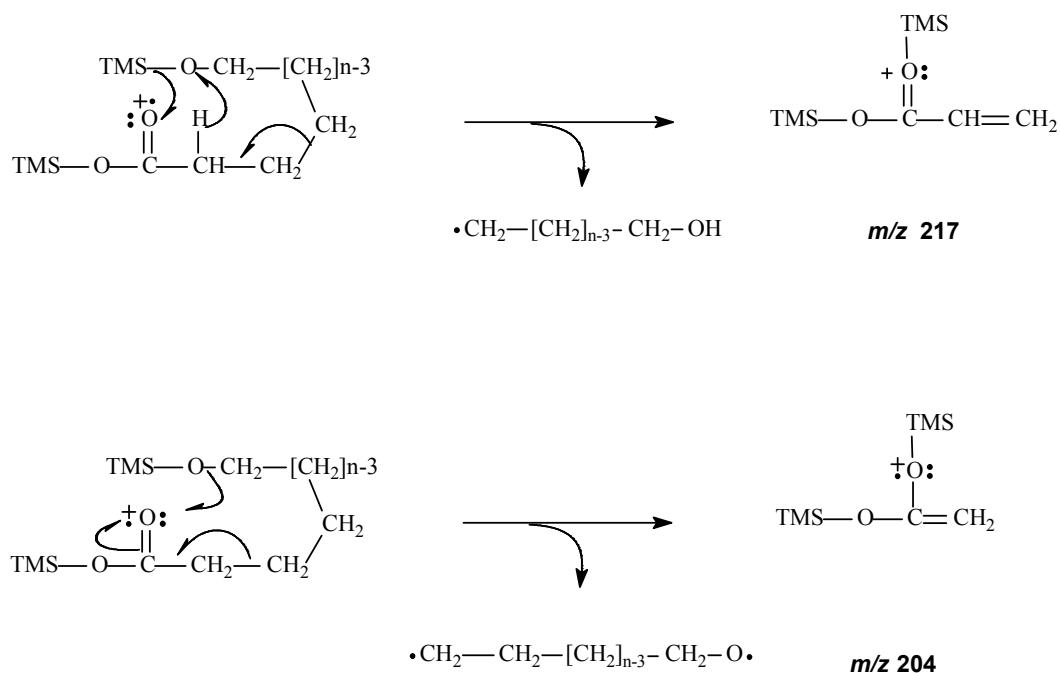


Figura 3.8 – Fragmentação originando os íons m/z 204 e 217.

Ainda na família dos ácidos, um ácido graxo α -hidroxilado (α -hidroxitetraacosanóico) foi identificado nos extratos lipofílicos dos *E. urograndis* e *E. camaldulensis*, depois da hidrólise. O espectro de massas desses ácidos hidroxilados também contém os picos m/z 117, 129 e $[\text{M}-15]^+$ característicos de ácidos graxos derivatizados com TMS (Draffan *et al.*, 1968), conforme representado para o ácido α -hidroxitetraacosanóico na Figura 3.9 (p. 55).

O perfil de fragmentação desses compostos foi confirmado com a injeção de amostra de referência do ácido α -hidroxioctanóico e por comparação de dados da literatura (Freire *et al.*, 2003). A presença deste tipo de ácido em madeiras de eucaliptos não é muito comum, mas alguns autores já identificaram vários desses compostos em *E. globulus* (Gutiérrez *et al.*, 1999; Freire *et al.*, 2002a).

Quantidades significativas desses compostos α e ω -hidroxilados têm sido encontradas em amostras de *pitch* (Silvestre *et al.*, 1999; Freire *et al.*, 2002b). Por isso, a baixa abundância destes hidroxiácidos na madeira das espécies de eucalipto estudadas é um fator positivo do ponto de vista de prevenção da formação de depósitos de *pitch*.

Os esteróides representam a segunda maior classe de compostos identificados nos extrativos lipofílicos analisados, destacando-se o β -sitosterol e o β -sitostanol, encontrados em maior quantidade. O conteúdo desses dois esteróides aumentou significativamente depois da hidrólise: no caso do *E. camaldulensis* foi observado um crescimento de 100,8% e 175,8% na quantidade de β -sitosterol e β -sitostanol, respectivamente. Em *E. urophylla* e *E. urograndis*, observou-se um crescimento do conteúdo de β -sitosterol de 191% e 19%, respectivamente. Esses resultados mostraram que os extratos de todas as três espécies de esteróides estão principalmente presentes na forma esterificada. Colestano-3,5-diol foi encontrado em *E. urograndis*, mas somente no extrato hidrolisado, e em *E. camaldulensis* antes e depois da hidrólise. O estigmast-5-en-3-ol foi encontrado nos três extratos de madeira antes e depois da hidrólise.

A quantidade de esteróides encontrada nos extratos de *E. urophylla* é similar à reportada para o *E. globulus* (Freire *et al.*, 2002a). Isto é novamente uma vantagem desta espécie em termos de redução de problemas de *pitch*.

Os espectros de massas dos esteróides trimetilsililados mostram claramente os picos dos íons moleculares, fornecendo, assim, informação sobre a massa molecular. A fragmentação dessa classe de compostos é muito similar, por isso apenas será discutida a identificação do β -sitosterol. O pico em m/z 73 é característico do íon trimetilsilil $[(CH_3)_3Si]^+$, entretanto, os

principais picos são m/z 486 (ion molecular), m/z 396 $[M-90]^+$, m/z 357 $[M-129]^+$ e m/z 129, como pode ser observado na Figura 3.11.

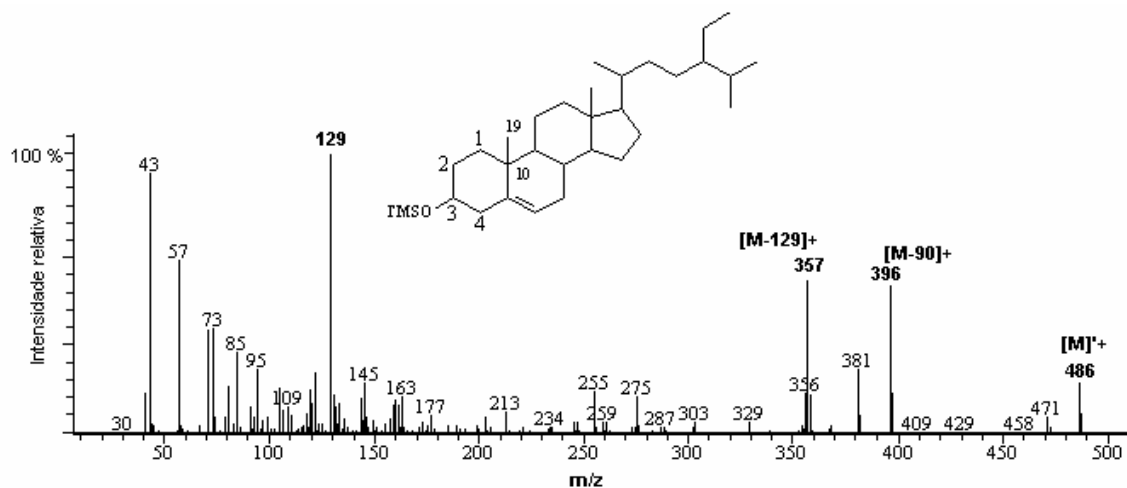


Figura 3.11 - Espectro de massas do β -sitosterol derivatizado com TMS.

Na Figura 3.11, os picos dos ions m/z 129 e $[M-129]^+$ correspondem à eliminação de um fragmento contendo o grupo TMS e de três carbonos C1, C2 e C3, como é mostrado na Figura 3.12 (p. 58). Este tipo de fragmentação é característico de esteróides com hidroxilas na posição 3 (Budzikiewicz *et al.*, 1967; Diekman e Djerassi, 1967; Björkhem *et al.*, 1972; Brooks *et al.*, 1979).

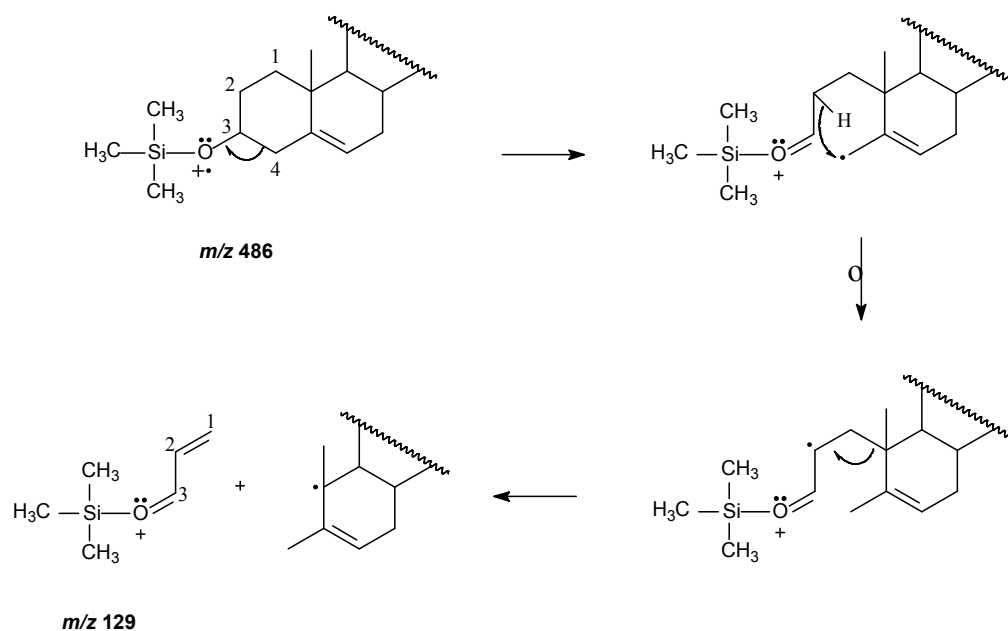


Figura 3.12 – Fragmentação do β -sitosterol derivatizado com TMS, originando o pico m/z 129.

A fragmentação representada na Figura 3.12 é favorecida, pois o rearranjo do hidrogênio ocorre através de um anel de seis membros e a clivagem acontece na posição alílica. Estudos com marcação com deutério comprovaram que o carbono C4 não participa do íon m/z 129 (Diekman e Djerassi, 1967; Gustafsson *et al.*, 1968; Björkhen *et al.*, 1973; Brooks *et al.*, 1979).

O íon $[M-129]^+$ é formado via anel de seis membros, após clivagem da ligação na posição alílica. O H2 migra para o C6, como representado na Figura 3.13 (Diekman e Djerassi, 1967; Brooks *et al.*, 1979).

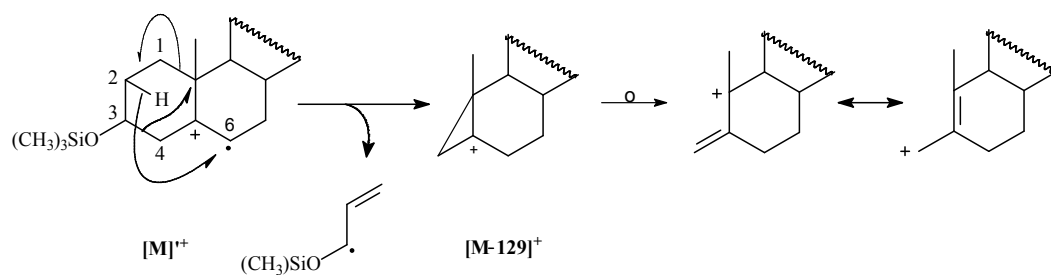


Figura 3.13 – Fragmentação do β -sitosterol derivatizado com TMS, que origina o íon $[M-129]^+$

Em algumas fragmentações dessa classe de moléculas, o pico $[M-129]^+$, presente no espectro da Figura 3.14, torna-se maior que o pico de m/z 129. A Figura 3.14 apresenta a fragmentação da formação do íon $[M-129]^+$, que é favorecido, pois o C4, além de ser um carbocátion terciário, está numa posição alílica.

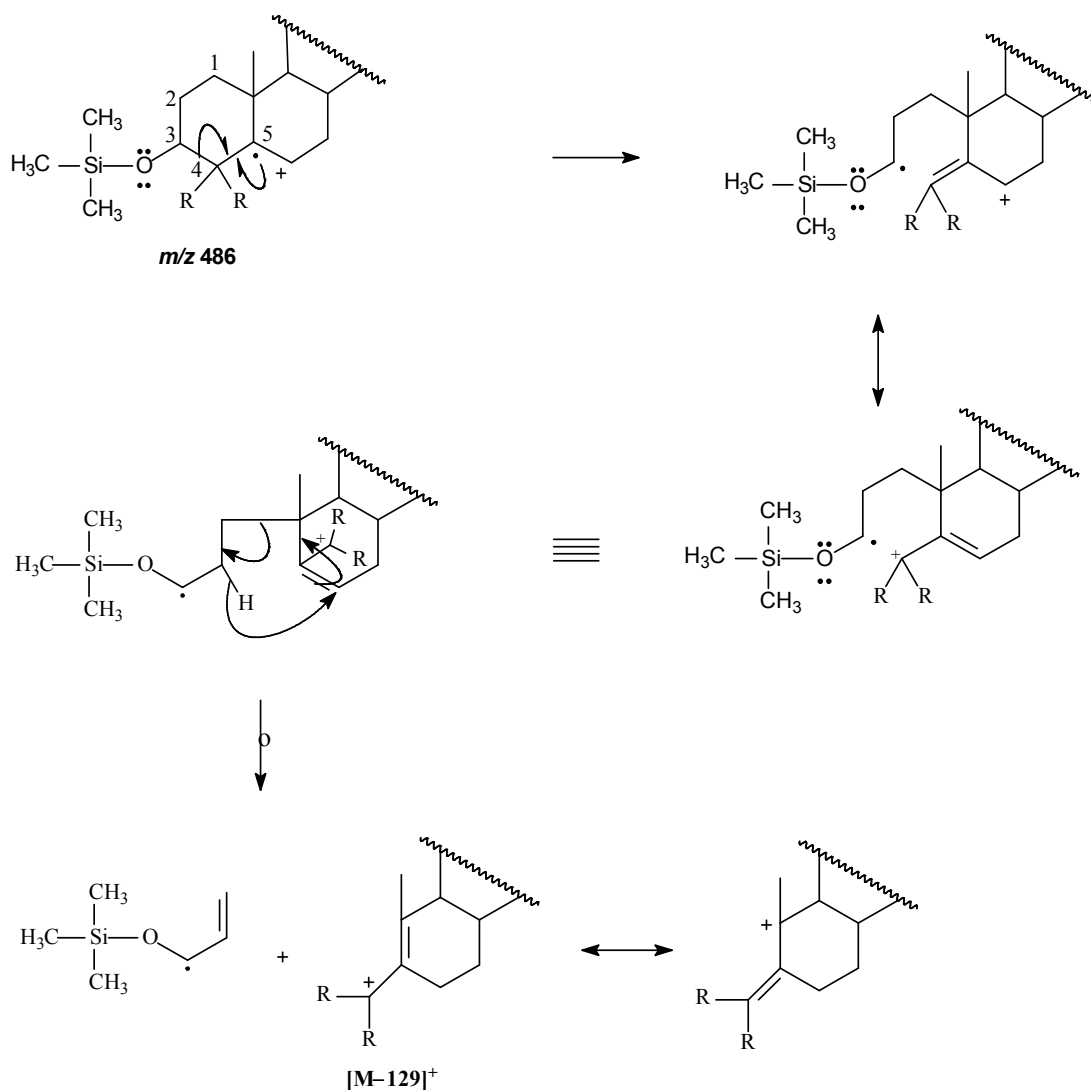


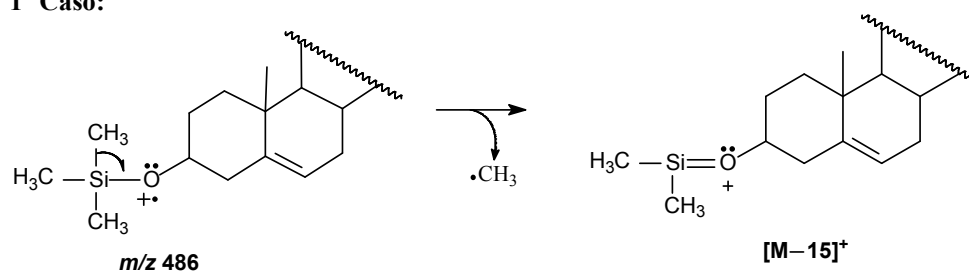
Figura 3.14 – Fragmentação alternativa, que origina o pico $[M-129]^+$.

Este mecanismo é altamente dependente da polarização da ligação 3-4 e também da estabilidade do carbocátion formado, pois quanto maior o caráter doador dos grupos ligados a

C4, maior a estabilidade do carbocátion e mais fácil é a ruptura da ligação como mostrado na figura anterior.

A perda do radical metílico a partir do íon molecular pode acontecer de duas maneiras distintas. O radical metílico pode ser obtido a partir da ruptura da ligação C-Si como mostrado no primeiro caso da Figura 3.15, ou pode ocorrer uma clivagem da ligação C19-C10. Estudos com marcação com deutério confirmaram que o maior contribuinte para o íon de m/z 471 $[M-15]^+$ é obtido no segundo caso, pois a clivagem acontece na posição alílica (Budzikiowicz *et al.*, 1967; Diekman e Djerassi, 1967).

1º Caso:



2º Caso:

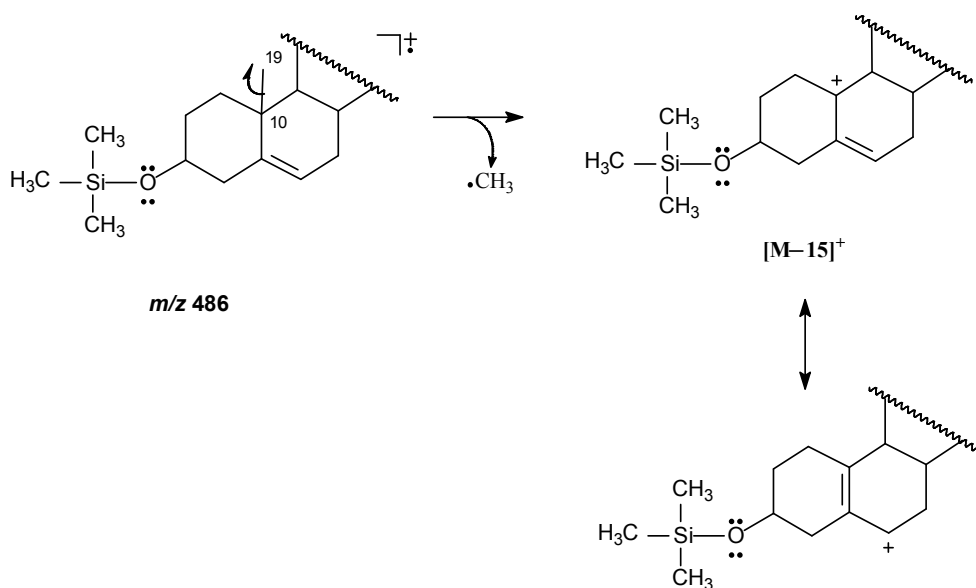


Figura 3.15 – Propostas de fragmentação que origina o íon $[M-15]^+$.

Na Figura 3.11 (p. 57), o pico $[M-90]^+$ pode ser justificado por duas propostas de

fragmentação, como ilustrado na Figura 3.16. O primeiro caso ocorre com a eliminação da molécula do silanol [(CH₃)₃SiOH] e a formação do dieno ionizado. Um estudo realizado por Diekman e Djerassi (1967) mostrou que o rearranjo ocorre com o hidrogênio 4β (posição axial no carbono C4). Outro contribuidor para o íon [M-90]⁺ resulta da clivagem de um radical metila do grupo trimetilsilil, seguido de um rearranjo envolvendo a formação do íon dimetilsilanol, mostrado no segundo caso da Figura 3.16. Em ambos os casos, os íons *m/z* 75 e 90 envolvem a migração do H_β, ou seja, o hidrogênio da posição axial do carbono (Diekman e Djerassi, 1967).

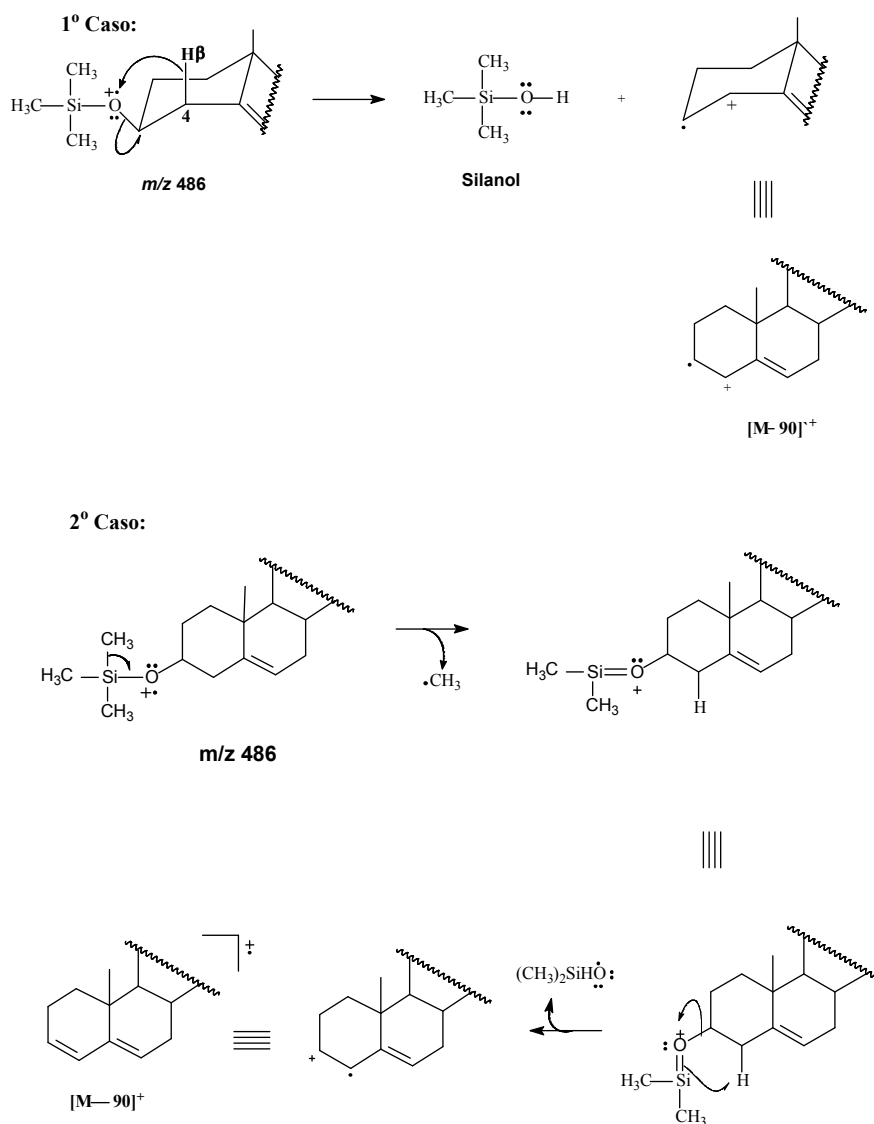


Figura 3.16 – Fragmentação alternativa que origina o íon [M-90]⁺.

Outros picos comuns podem ser observados neste tipo de molécula, como m/z 255 e m/z 213 (Figura 3.11, p. 57). O pico em m/z 255 é característico do íon formado pela perda da cadeia lateral e o pico em 213 corresponde à saída do silanol, da cadeia lateral e de três átomos de carbono do anel D, acompanhado pela transferência de um hidrogênio a partir da espécie iônica, conforme apresentado na Figura 3.17 (Budzikiowicz *et al.*, 1967; Diekman e Djerassi, 1967). Esta fragmentação foi proposta por Diekman e Djerassi (1966), e confirmada por estudos com marcação de deutério (Diekman e Djerassi, 1967; Brooks *et al.*, 1979).

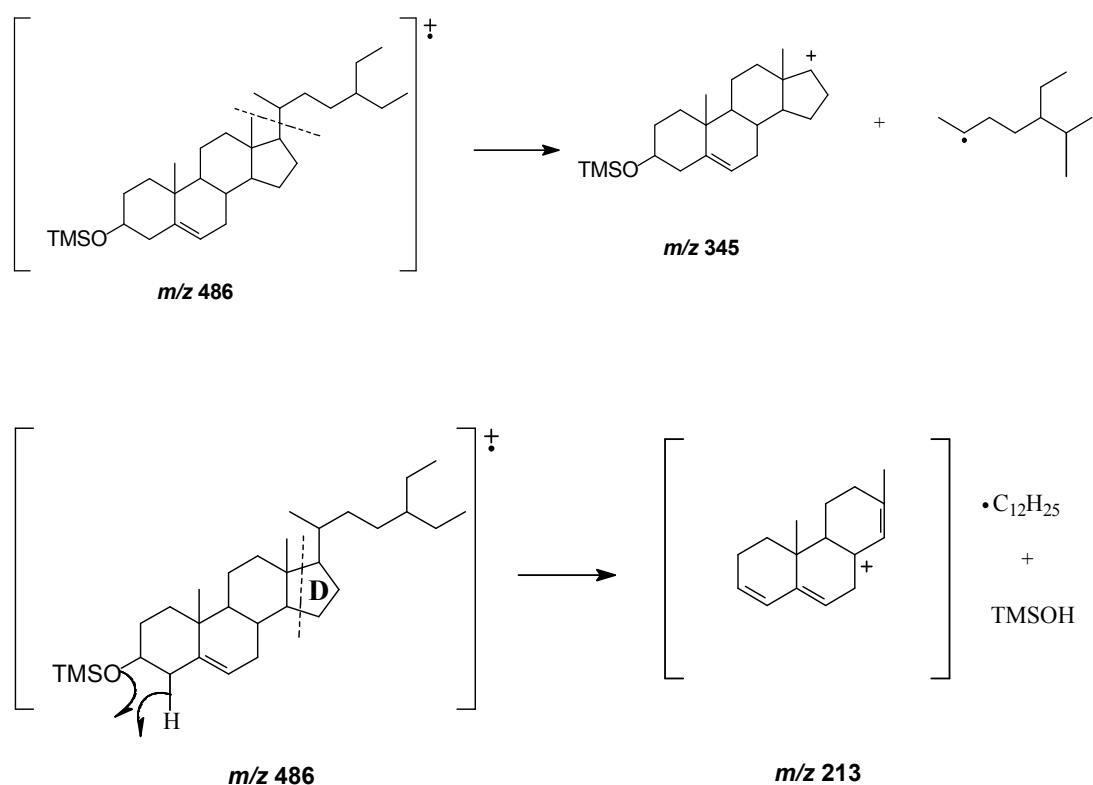


Figura 3.17 – Outras fragmentações do β -sitosterol derivatizado com TMS (Diekman e Djerassi, 1967; Brooks *et al.*, 1979).

Álcoois alifáticos de cadeia longa representam uma pequena porção do total de extrativos lipofílicos analisados por CG-EM. Octadecan-1-ol e hexadecan-1-ol foram os componentes encontrados em maior quantidade nos extratos estudados. Estes compostos foram

identificados em trabalhos anteriores como componentes de extrativos lipofílicos de madeira de *E. globulus* (Gutiérrez *et al.*, 1999; Freire *et al.*, 2002a). O espectro de massas desses compostos derivatizados com TMS mostrou dois picos de alta intensidade em m/z 75 e $[M-CH_3]^+$, característico deste tipo de compostos (Figura 3.18) (Budzikiewicz e Djerassi, 1967).

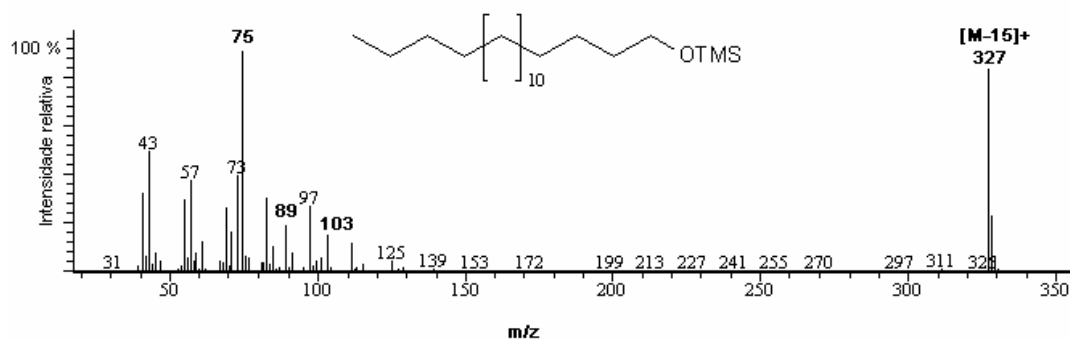


Figura 3.18 – Espectro de massas do octadecan-1-ol derivatizado com TMS.

Destacam-se, também, os picos de m/z 89 e m/z 103 $[(CH_3)_3SiOCH_3]^+$, que sempre estão presentes em álcoois graxos derivatizados com TMS (Sharkey *et al.*, 1957), e esses picos ajudam a distinguir os álcoois dos ácidos graxos trimetilsililados (Freire *et al.*, 2003). Os fragmentos iônicos que justificam estes picos estão mostrados na Figura 3.19 (p. 64).

O pico do íon molecular é freqüentemente muito pequeno ou ausentes, mas o pico $[M-15]^+$ é muito intenso, o que facilita a determinação da massa molecular. O pico $[M-15]^+$ pode ser obtido por duas propostas de fragmentação mostradas na Figura 3.19 (p. 64). A marcação com deutério mostrou que, aproximadamente, 80 % da eliminação do radical metila ocorre a partir do grupo trimetilsilil (Budzikiewicz e Djerassi, 1967).

A clivagem na posição α é típica deste tipo de molécula e pode levar a dois íons importantes (m/z 89 e 103). Quando a fragmentação ocorre a partir do íon molecular, o íon formado é m/z 103. Já o íon de m/z 89 é obtido a partir do íon $[M-15]^+$ (Budzikiewicz e Djerassi, 1967; McCloskey *et al.*, 1968). Estudos de marcação com deutério mostraram que o íon m/z 89 é originário apenas da fragmentação do íon $[M-15]^+$, acompanhado por transferência dos hidrogênios ligados aos carbonos β e γ , com 90 % de predominância (Sharkey *et al.*, 1957; Budzikiewicz e Djerassi, 1967).

O íon $[M-15]^+$ pode sofrer, também, um rearranjo e gerar o íon dimetilsilanol (m/z 75), representado na Figura 3.19 (Budzikiowicz e Djerassi, 1967).

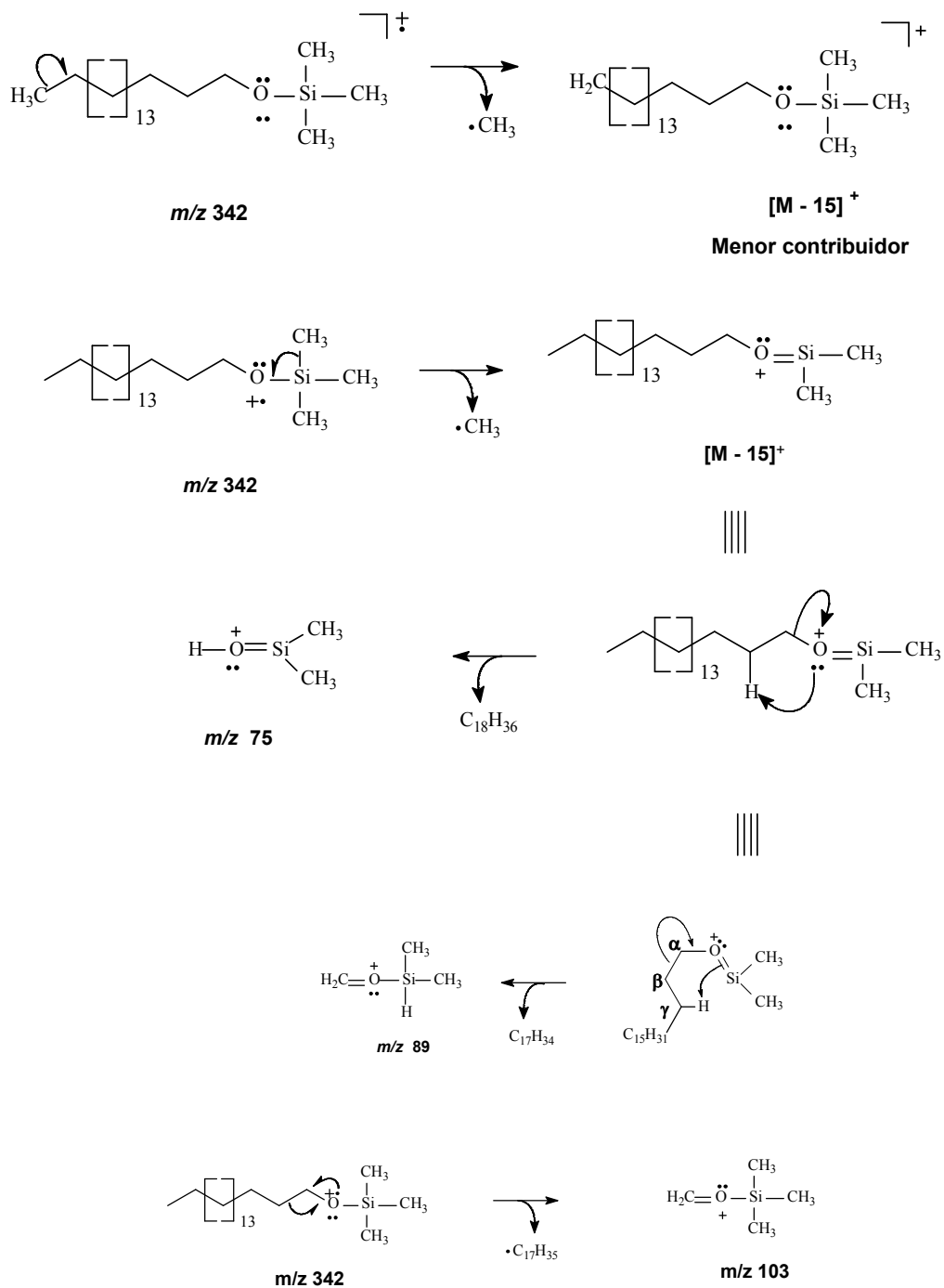


Figura 3.19 – Proposta de fragmentação para o octadecan-1-ol derivatizado com TMS.

Ácido ferúlico foi o principal composto aromático identificado, em pequenas quantidades, depois da hidrólise, nos extratos lipofílicos de *E. urograndis*, (12,6 mg kg⁻¹ do isômero *cis* e 20,7 mg kg⁻¹ do *trans*) e *E. camaldulensis* (13,9 mg kg⁻¹ e 24,8 mg kg⁻¹ dos isômeros *cis*- e *trans*-ferúlico, respectivamente). Este composto foi identificado como derivados trimetilsililados, baseado em dados da biblioteca de compostos do aparelho e da literatura (Sharkey *et al.*, 1957; Morita, 1972; Krauss *et al.*, 1985). A confirmação foi realizada comparando o perfil de fragmentação característico do espectro de massas e pela injeção de amostra de referência do ácido *trans*-ferúlico. Isto implica que o ácido ferúlico está presente nos extratos de madeira de *E. urograndis* e *E. camaldulensis* na forma esterificada, com outros componentes, como lignina ou polissacarídeos, possuindo severas restrições de análise por CG-EM. A composição aromática dos extratos de madeira das espécies estudadas são muito mais simples do que a reportada para o *E. globulus* (Freire *et al.*, 2002a).

Um dos principais compostos identificados foi o ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico, presente nos extratos polares e lipofílicos. O espectro de massas desse composto apresentou picos intensos em m/z 342 [M]⁺, 327 [M-15]⁺, 312 [M-30]⁺; 297 [M-45]⁺, 283 [M-15-44]⁺ e 253 [M-OTMS]⁺, além do pico base m/z 73 [(CH₃)₃Si]⁺, como ilustrado na Figura 3.20.

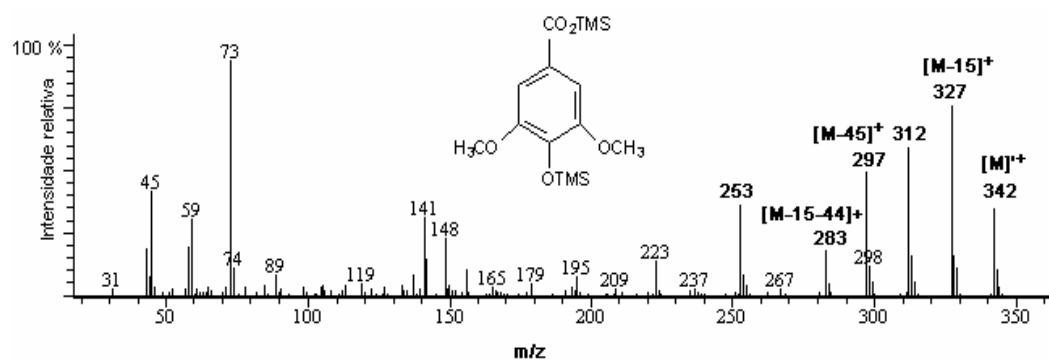


Figura 3.20 – Espectro de massas do ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico derivatizado com TMS.

A proposta de fragmentação para a formação desses íons é apresentada na Figura 3.21 (p. 66). A determinação da massa molecular é facilitada pela presença, no espectro, do pico intenso do íon molecular (m/z 342). Conforme apresentado na Figura 3.20, o íon de m/z 327 é

obtido pela eliminação de um radical metila do íon molecular. Já o íon de m/z 283 é originário da perda de uma molécula de CO_2 a partir do íon $[\text{M}-15]^+$. O íon de m/z 253 sugere um íon formado pela perda do radical OTMS. O íon molecular pode sofrer um rearranjo característico de compostos aromáticos metoxilados (Budzikiewicz e Djerassi, 1967; Diekman *et al.*, 1967), eliminando uma molécula de formaldeído para gerar o íon m/z 312. O íon m/z 297 é produto da eliminação do radical metila do íon m/z 312. Uma fragmentação similar também foi observada para o ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico derivatizado com TMS.

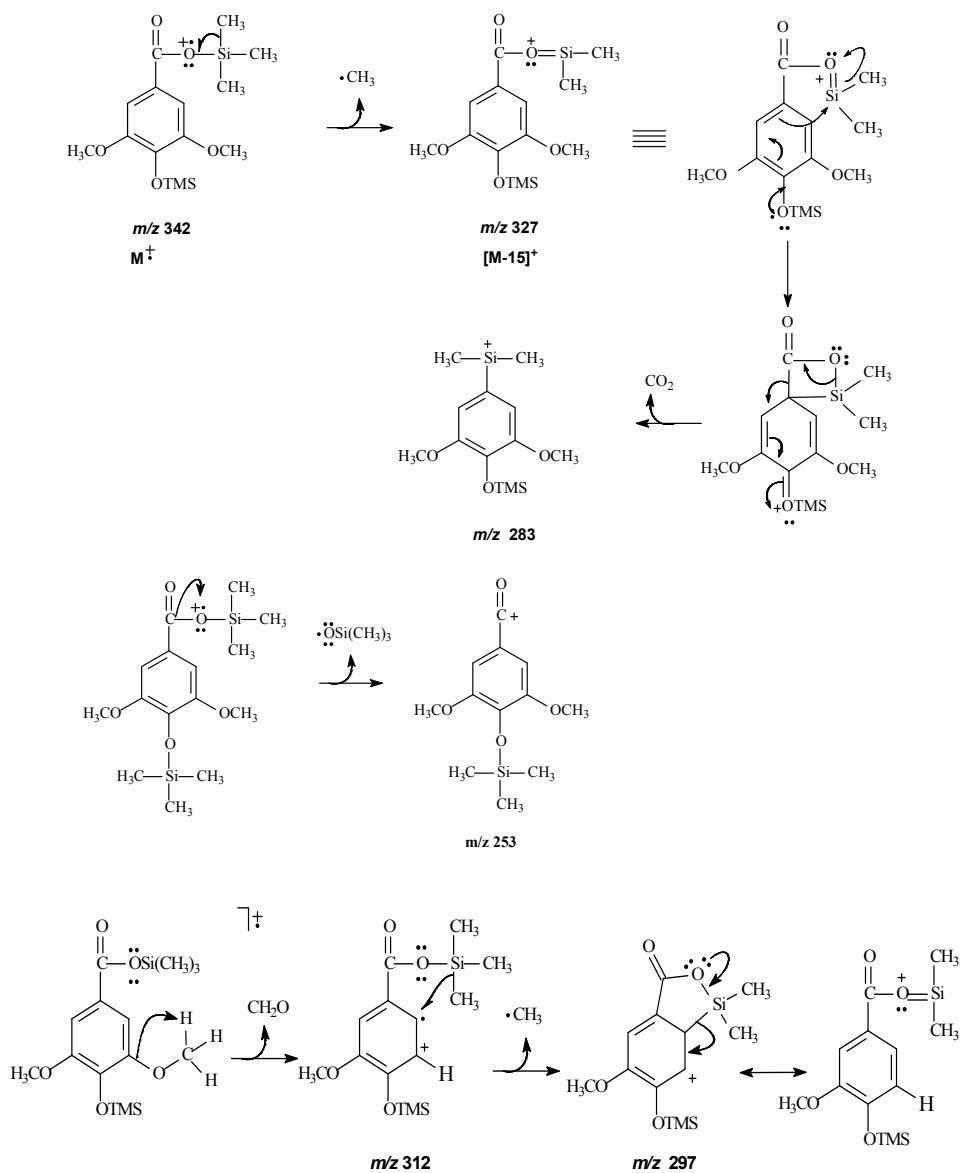


Figura 3.21 – Fragmentações do 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico derivatizado com TMS.

O ácido *trans*-ferúlico, componente aromático em maior quantidade nos extrativos lipofílicos, apresenta espectro de massas com picos representativos de padrão de fragmentação similar ao do ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico, como pode ser observado na Figura 3.22.

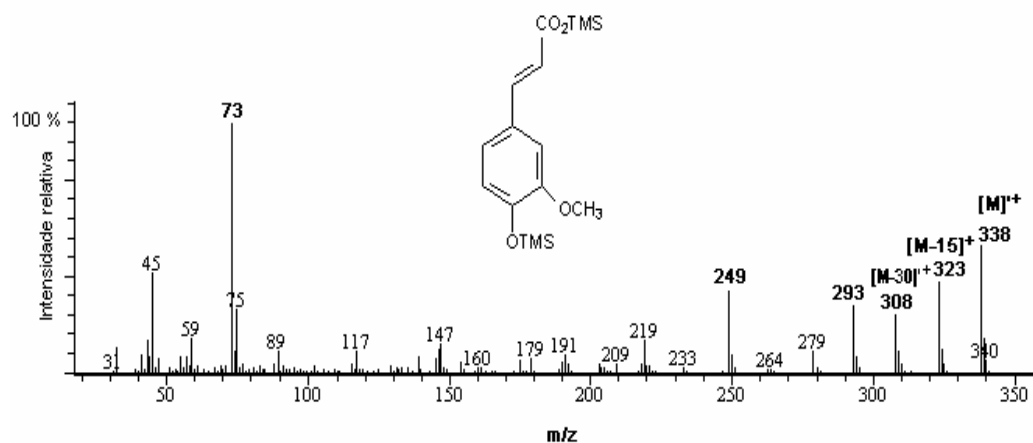


Figura 3.22 – Espectro de massas do ácido *trans*-ferúlico (ácido 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)prop-2-enóico derivatizado com TMS).

Outro composto aromático, presente apenas em extratos polares, é o ácido 3,4,5-triidroxibenzóico. O espectro de massas desse composto apresentou os principais picos em m/z 458 $[M]^+$, 443 $[M-15]^+$, 281 e 73 $[(CH_3)_3Si]^+$, como representado na Figura 3.23.

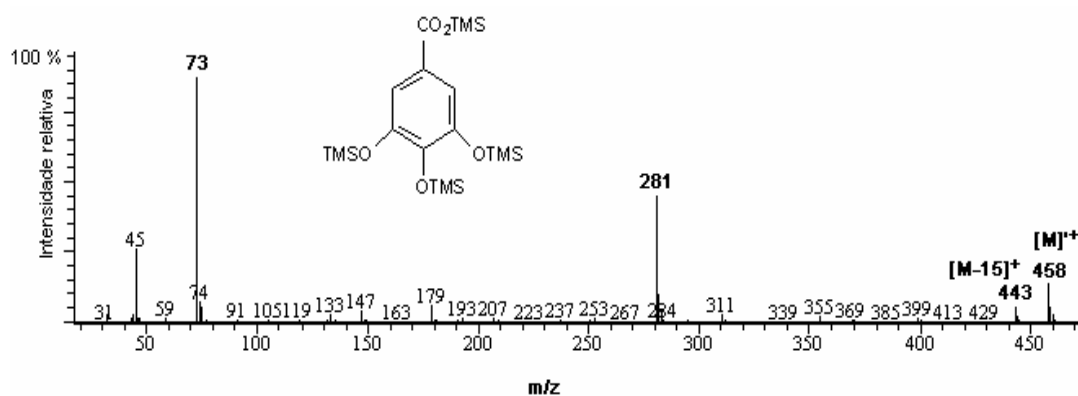


Figura 3.23 – Espectro de massas do ácido 3,4,5-triidroxibenzóico derivatizado com TMS.

Os íons de m/z 458, 443 $[M-15]^+$ e 399 são característicos de compostos aromáticos com

hidroxilas vizinhas trimetilsililadas (Diekman *et al.*, 1967; Morita, 1972; Krauss *et al.*, 1985). O íon de m/z 399 é originário de um rearranjo envolvendo um anel de quatro membros e eliminação de uma molécula de dióxido de carbono. Este rearranjo é clássico em compostos aromáticos com grupo carboxila derivatizado com TMS (Diekman *et al.*, 1967). Já o íon de m/z 281 é produto de um rearranjo que envolve a formação de um anel de cinco membros, conforme ilustrado na Figura 3.24 (Budzikiewicz e Djerassi, 1967; Krauss *et al.*, 1985). O anel de cinco membros, contendo dois átomos de carbono e de oxigênio e um de silício, é comum nesta classe de moléculas derivatizadas (Diekman *et al.*, 1967; Morita, 1972; Krauss *et al.*, 1985).

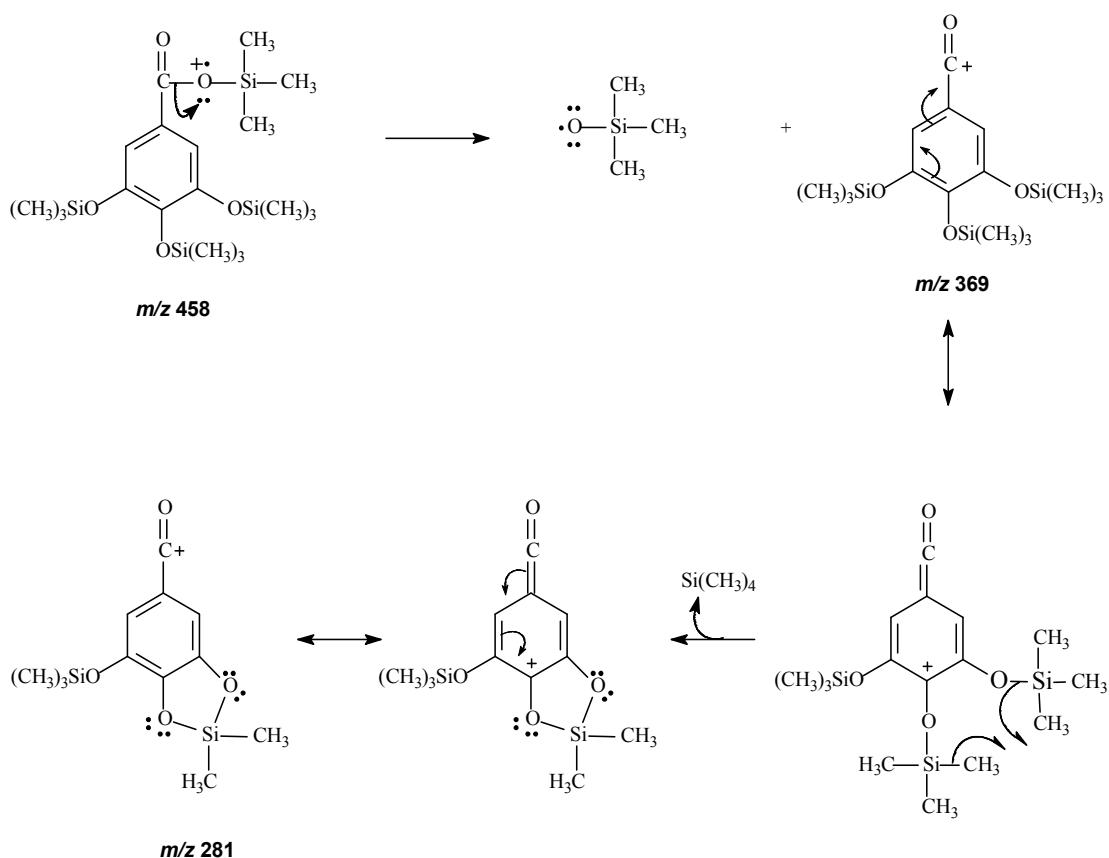


Figura 3.24 – Fragmentações do 3,4,5-triidroxibenzóico derivatizado com TMS.

Os hidrocarbonetos representam uma pequena classe de compostos lipofílicos encontrados nos extratos analisados. A identificação por CG-EM desses compostos não foi possível, devido à similaridade de fragmentação entre os compostos dessa família. Em trabalhos

realizados com *E. globulus*, não foi detectada a presença desses compostos, conforme pode ser verificado na Tabela 3.1, na página 47 (Freire *et al.*, 2003).

Não foi possível a identificação de vários compostos detectados nas análises por CG-EM. Entretanto, o perfil de fragmentação mostrado nos seus espectros de massas confirma que eles não pertencem a nenhuma das classes de substâncias estudadas neste trabalho. A identificação destes compostos será alvo de estudos futuros.

A Tabela 3.1 (p. 47) revela que a quantidade de componentes identificados nos extratos hidrolisados de *E. urograndis* e *E. camaldulensis* corresponde aproximadamente a 50% e 41% do total de extrativos lipofílicos, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com a porcentagem de compostos identificados nos extrativos de *E. globulus* (44,6% depois da hidrólise) usando a mesma metodologia (Freire *et al.*, 2002a). Entretanto, no caso do *E. urophylla*, somente uma pequena fração (13,2% no caso da amostra hidrolisada) dos compostos presentes nos extrativos lipofílicos foi identificada. Esta última análise foi repetida duas vezes, mas foram obtidos os mesmos resultados. Uma possível explicação é que os compostos presentes neste extrato são mais propensos à polimerização. Por essa razão, apenas uma pequena fração deles pode ser volatilizada e analisada nas condições empregadas na CG-EM.

3.4. CONCLUSÕES

Este estudo descreveu a identificação e quantificação de um grande número de componentes lipofílicos presentes no extrato de *E. urograndis*, *E. urophylla* e *E. camaldulensis*. Os extratos de madeira de *E. camaldulensis* e *E. urograndis* apresentaram maiores quantidades de ácidos graxos e esteróides.

A baixa abundância dos ácidos graxos e esteróides nos extratos de madeira de *E. urophylla* é fator determinante do ponto de vista de formação de *pitch*, pois essa espécie é menos propensa a formação de *pitch*, devido a menor quantidade destes compostos.

Novas pesquisas serão necessárias no sentido de avaliar os efeitos desses extratos de madeira durante o processo de polpação e branqueamento da madeira.

4 Caracterização de extrativos lipofílicos de quatro clones de *Eucalyptus urograndis* cultivados no Brasil*

4.1. INTRODUÇÃO

A madeira de *Eucalyptus* é atualmente a mais importante fonte de fibra curta para produção de polpa e papel no Brasil, devido ao seu rápido crescimento e à boa adaptação às condições do nosso País (Shatalov *et al.*, 1999), bem como às excelentes propriedades da polpa de celulose obtida (Back e Allen, 2000; Hillman, 2002). Este interesse nas madeiras de *Eucalyptus* para produção de polpa celulósica tem fomentado pesquisas sobre a composição química dos extrativos lipofílicos dessa espécie, visando melhorar a qualidade das plantações de clones por meio de seleção genética (Gonçalves *et al.*, 2001; Caixeta *et al.*, 2003a, b).

O conhecimento da composição química da madeira e seus componentes principais, como celulose, hemiceluloses, lignina e componentes extraídos pelo uso de solventes, é importante para interpretar o comportamento da madeira no processo de cozimento, assim como para determinar a qualidade da polpa de celulose. A composição destes extrativos varia de espécie para espécie e pode variar ainda dentro das diversas partes da árvore (Back e Allen, 2000; Hillman, 2002). A fração lipofílica dos extrativos de *E. globulus*, em particular, tem sido alvo de vários trabalhos na literatura (Swan e Akerblom, 1967; Santos *et al.*, 1997; Wallis *et al.*, 1997; Gutiérrez *et al.*, 1998, 1999, 2001; Del Río *et al.*, 2001; Freire *et al.*, 2002a, 2004).

* Este trabalho foi publicado no *BioResources*. 2007, 2, 157-168.

Embora o teor de extrativos lipofílicos represente uma pequena fração da massa da madeira seca, a permanência desses compostos na polpa pode levar a grandes prejuízos associados aos depósitos de extrativos em etapas seguintes do processamento da polpa de celulose, formando pintas e outros tipos de sujeiras no produto final (Jansson *et al.*, 1995; Martínez-Íñigo *et al.*, 2000; Dorado *et al.*, 2001; Sun e Sun, 2002; Sun e Tomkinson, 2003).

Devido aos problemas que esses depósitos causam na indústria de papel e celulose, o teor de extrativos é considerado, pelas empresas, um parâmetro de qualidade na seleção da madeira para produção de polpa e papel (Gutiérrez *et al.*, 1998), visto que a presença de certos extrativos pode tornar a pasta celulósica mais escura e mais difícil de ser branqueada (Manji *et al.*, 2005; Freire *et al.*, 2003; Gutiérrez *et al.*, 1998). Além disso, a permanência dos extrativos nas etapas seguintes do processo de polpação pode levar à danificação de equipamentos, devido à presença de substâncias de caráter ácido ou complexantes com metais. Alguns dos componentes dos extrativos podem ainda reagir com os agentes químicos do licor de cozimento, aumentando também o consumo destes (Del Río *et al.*, 2000; Gutiérrez *et al.*, 2001; Freire *et al.*, 2002a).

No Brasil, a madeira de *E. urograndis* é a principal espécie usada para produção de polpa e papel, sendo atualmente a espécie de eucalipto predominante nas plantações brasileiras. Essa espécie se destaca pela grande produtividade (em média 60 m³/Ha/ano) e alta resistência a doenças, além de produzir uma fibra de excelente qualidade para produção de papel (Gomide *et al.*, 2005). Essas características justificam o interesse das indústrias brasileiras nessa espécie, visto que vários programas de pesquisa têm sido implementados para melhorar a qualidade e produtividade da madeira dos clones de *E. urograndis* (Gonçalves *et al.*, 2001; Gomide *et al.*, 2005).

Neste contexto, o conhecimento da composição química dos extratos de madeira dos novos clones é um passo fundamental para se entender e aperfeiçoar o seu comportamento durante os processos de polpação e branqueamento.

Este trabalho mostra uma caracterização detalhada de extrativos lipofílicos de quatro clones de *E. urograndis*. Estes clones foram selecionados devido à alta produtividade de

madeira e rendimento de polpa industrial (Gomide *et al.*, 2005). Embora um estudo da composição química de extrativos lipofílicos da espécie *E. urograndis* brasileira (entre outras espécies de madeira de fibra curta) tenha sido publicado recentemente (Freire *et al.*, 2006a), as amostras de madeira usadas neste trabalho estavam sem origem especificada. Este trabalho buscou informar as diferenças na composição química de extrativos lipofílicos de quatro clones específicos de *E. urograndis*, de um de programa de seleção genética que buscou escolher os melhores clones para produção de polpa e papel no Brasil.

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1. Amostras

Quatro amostras de madeira de *E. urograndis* (Uga, Ugb, Ugc e Ugd) foram obtidas de plantações brasileiras com oito anos de idade. Os clones foram selecionados por representarem porcentagens de extrativos totais significativamente diferentes.

Toras de árvores dessas espécies foram descascadas e picadas em cavacos de aproximadamente 5 cm de comprimento, que foram secos em temperatura ambiente por cinco dias, moídos e peneirados para obtenção de serragem com granulometria de 0,40 mm (40-60 mesh), segundo normas da Tappi (T 204 cm-97).

4.2.2. Extração

As amostras de serragem (2,00 g) foram submetidas à extração com acetona por seis horas, em aparelho tipo Soxhlet. O solvente foi removido sob pressão reduzida em evaporador rotatório, obtendo-se um extrato, que foi pesado em seguida. Todas as extrações foram feitas em triplicata e o rendimento da extração foi expresso em porcentagem em relação à massa de madeira seca.

Para isolar a fração lipofílica, o extrato em acetona foi redissolvido em diclorometano (3 x 2 mL) e em seguida filtrado. A fração solúvel em diclorometano foi evaporada e submetida à

derivatização e analisada por CG-EM, antes e depois da hidrólise alcalina, como descrito a seguir.

4.2.3. Hidrólise alcalina

Em um frasco de fundo redondo (10 mL), foram adicionados 10 mg do extrato obtido em diclorometano, seguidos por 1,8 mL de solução aquosa de KOH (3 mol L^{-1}) e 0,2 mL de metanol. A mistura foi refluxada sob atmosfera de nitrogênio por uma hora. Em seguida, foi resfriada até temperatura ambiente, acidificada com solução aquosa de HCl (3 mol L^{-1}) até pH~2 e extraída com diclorometano (3 x 2 mL). Os extratos orgânicos combinados foram secos com MgSO_4 anidro. Após filtração, o solvente foi completamente removido sob pressão reduzida em evaporador rotatório (Gutiérrez *et al.*, 1999).

4.2.4. Derivatização

Aliquotas (2,0 mg) dos extratos lipofílicos hidrolisados e não-hidrolisados foram pesadas em um vidro internamente cônico (próprio para este processo) e, em seguida, dissolvidas em 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. Da solução obtida, apenas 1 μL foi injetado no CG-EM, sendo o procedimento realizado em triplicata.

4.2.5. Análise por CG-EM

As análises foram realizadas no aparelho GC-MS PQ5050A, da marca Shimadzu, utilizando coluna capilar de sílica fundida DB-5 (5% de difenil e 95% dimetilsiloxano), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme de 0,25 μm e hélio como gás de arraste. As condições cromatográficas foram as seguintes: a temperatura do injetor foi de 290°C, iniciando com 80°C por 5 minutos, aumentando de 80°C a 290°C na razão de 4°C/min. A temperatura final permaneceu em 290°C, por 40 minutos. A temperatura do detector e da

interface do sistema CG-EM foi de 290 °C (Silvestre *et al.*, 2001; Freire *et al.*, 2002). O detector de massas operou com ionização por impacto de elétrons de 70 eV e varredura de massas de 30 a 600 *m/z*.

A identificação dos componentes dos extratos foi realizada por comparação dos espectros de massas do banco de dados do aparelho (Wiley 330.000), com dados da literatura e também com injeção de amostras de substâncias-padrão.

Para a análise semiquantitativa, o equipamento de CG-EM foi calibrado com compostos de referência puros, representando as principais classes de componentes encontrados nos extrativos de madeira (ácido hexadecanóico, hexadecan-1-ol, ácido 16-hidroxiexadecanóico, ácido α -hidroxiocetadecanóico, tetracosano, β -sitosterol e ácido *trans*-ferúlico). Os fatores de respostas relativos necessários para obter uma quantificação mais correta das áreas dos picos foram calculados com uma média de 16 análises.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este estudo considerou a análise de extratos não-polares antes e depois da hidrólise alcalina para verificar a quantidade de compostos lipofílicos na madeira, nas formas livre e esterificada, de acordo com trabalhos anteriores (Swan e Akerblom, 1967; Santos *et al.*, 1997; Gutiérrez *et al.*, 1999; Freire *et al.*, 2002a; Freire *et al.*, 2004; Silvestre *et al.*, 2005).

A fração lipofílica da madeira pode ser obtida a partir do extrato total (extrato em acetona) pela dissolução de pequenas quantidades de diclorometano (Del Río *et al.*, 1998; Silvério *et al.*, 2006).

A quantidade total de extrativos da madeira de Ugc (3,92%) foi muito superior aos valores encontrados para os outros três híbridos (1,32%; 1,92% e 2,17% para Uga, Ugb e Ugd, respectivamente). Entretanto, a quantidade de compostos lipofílicos foram semelhantes (Figura 4.1, p. 75). A porcentagem média de extrativos lipofílicos (0,47%) é muito superior ao valor típico (0,26%) encontrado em híbridos do *E. globulus* comercial (Gutiérrez *et al.*, 1998, 1999; Freire *et al.*, 2002a) e em trabalhos recentes realizados com *E. urograndis* (0,35%) e *E. grandis* (0,36%) (Freire *et al.*, 2006a).

Embora as porcentagens de extrativos lipofílicos sejam semelhantes, o híbrido Ugc apresenta alta quantidade (3,48%) de compostos polares como carboidratos e ácido 3,4,5-triidroxibenzóico, que aumentam o consumo de reagentes durante os estágios de polpação.

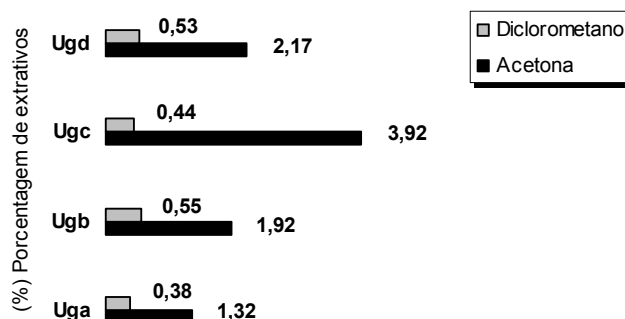


Figura 4.1 - Porcentagens de extrativos de quatro híbridos de *E. urograndis* (Uga, Ugb, Ugc e Ugd) obtidos com dois solventes.

A análise por CG-EM dos extratos lipofílicos derivatizados, antes e depois da hidrólise alcalina dos quatro híbridos de *E. urograndis* (Uga, Ugb, Ugc e Ugd), revelou que todos são muito semelhantes qualitativamente, entretanto, do ponto de vista quantitativo, apenas o extrato do híbrido Ugc foi muito diferente dos outros híbridos (Tabela 4.1, p. 78). A Figura 4.2 (p. 76) mostra um cromatograma típico obtido para o extrato de *E. urograndis* (Uga) depois da hidrólise. Estudos anteriores têm mostrado que a extração com diclorometano, seguida pela análise dos extratos por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (CG-EM) ou detector por ionização em chama (CG-FID), é a metodologia mais eficiente para a determinação de extrativos lipofílicos em madeira de eucalipto e polpas celulósicas (Wallis e Wearne, 1999; Gutierrez *et al.*, 1999; Freire *et al.*, 2002a).

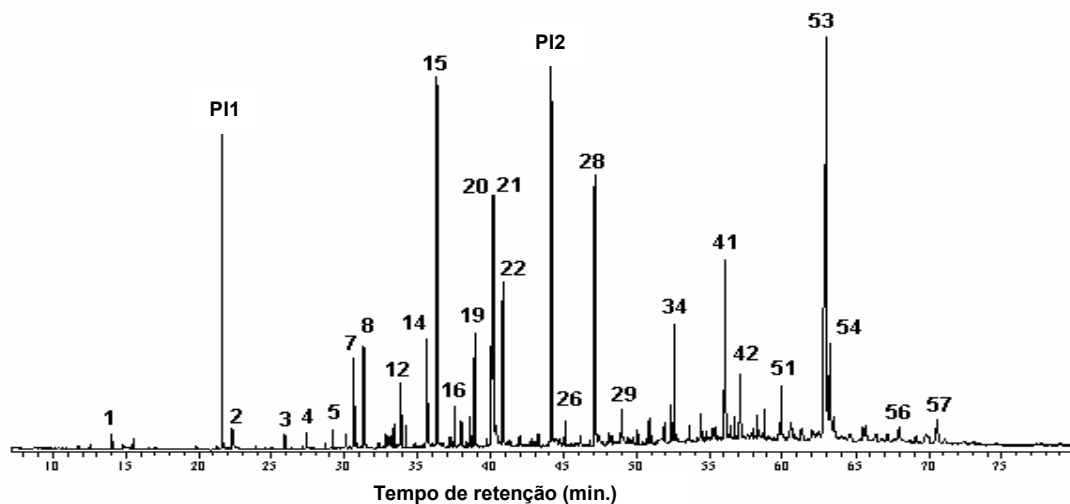


Figura 4.2 – Cromatograma de íons totais dos extratos lipofílicos de madeira de *Eucalyptus urograndis*: Uga, PI1 e PI2: padrões internos (ácido hexadecanodióico derivatizado com TMS e tetracosano, respectivamente). Os números do cromatograma se referem aos compostos listados abaixo: 1 – glicerol, 2 - 3-metoxi-4-hidroxibenzaldeído, 3 – ácido dodecanóico, 4 – ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico, 5 – ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico, 6 - ácido nonanodióico, 7 - ácido tetradec-9-enóico, 8 - ácido tetradecanóico, 9 - ácido pentadecanóico, 10 - ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico, 11 - ácido pentadec-9-enóico, 12 - ácido *cis*-ferúlico, 13 - hexadecan-1-ol, 14 - ácido hexadecan-9-enóico, 15 - ácido hexadecanóico, 16 - ácido *trans*-ferúlico, 17 - ácido heptadec-9-enóico, 18 - ácido heptadecanóico, 19 - octadecan-1-ol, 20 - ácido octadec-9,12-dienóico, 21 - ácido octadec-9-enóico, 22 - ácido octadecanóico, 23 – hidrocarboneto, 24 - eicosan-1-ol, 25 - ácido nonadecanóico, 26 - ácido eicosanóico, 27 – hidrocarboneto, 28 – hidrocarboneto, 29 - ácido docosanóico, 30 - ácido 2-hidroxiexadecanóico, 31 - ácido tricosanóico, 32 – hidrocarboneto, 33 - tetracosan-1-ol, 34 – hidrocarboneto, 35 - ácido tetracosanóico, 36 – hidrocarboneto, 37 - ácido pentacosanóico, 38 - ácido 2-hidroxitetracosanóico, 39 - hexacosan-1-ol, 40 - ácido 22-hidroxicocosanóico, 41 – hidrocarboneto, 42 - ácido hexacosanóico, 43 - estigmast-5-en-3-ol, 44 - ácido heptacosanóico, 45 - colest-8-en-3-ona, 46 - n.i. esteróide, 47 - n.i. esteróide, 48 - colestano-3,5-diol, 49 - n.i.esteróide, 50 - ácido 24-hidroxitetracosanóico , 51 - octacosan-1-ol, 52 - ácido octacosanóico, 53 - n.i. esteróide, 54 - β -sitosterol, 55 - β -sitostanol, 56 - ácido 25-hidroxi-pentacosanóico, 57 - ácido 26-hidroxiexacosanóico, 58 - estigmasta-5,22-dien-3-ol, 59 - estigmast-4-en-3-ona. * Os tempos de retenção e principais fragmentos estão apresentados na Tabela 3.1 (p. 47).

Ácidos graxos e esteróides foram os principais grupos de compostos encontrados nos extrativos lipofílicos destes híbridos de *Eucalyptus*, mas em diferentes proporções. As classes de

compostos identificados e suas quantidades, antes e depois da hidrólise, são mostradas na Tabela 4.1 (p. 78) e na Figura 4.3.

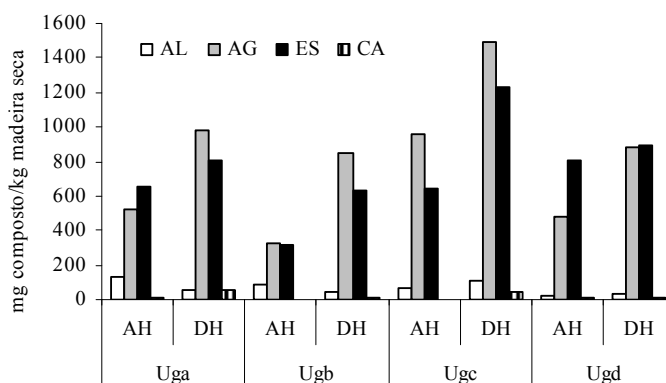


Figura 4.3 - Principais classes de compostos identificados nos extratos lipofílicos, antes (AH) e depois (DH) da hidrólise, dos híbridos de *E. urograndis* (Uga, Ugb, Ugc e Ugd, respectivamente). AL: álcool graxos de cadeia longa, AG: ácidos graxos, ES: esteróides, CA: compostos aromáticos.

A porcentagem de extrativos lipofílicos dos quatro híbridos de *E. urograndis* brasileiros é muito semelhante. Entretanto, expressiva variação da quantidade de extrativos lipofílicos identificados foi verificada por CG-EM (Tabela 4.1, p. 78), principalmente nos valores dos ácidos graxos e esteróides devido a diferenças, como pode ser observado na Figura 4.3. Depois da hidrólise alcalina foi observado um crescimento substancial na quantidade de extrativos lipofílicos (Tabela 4.1 (p. 78), Figura 4.3), devido a presença de quantidades significativas de estruturas esterificadas, como os triacilglicerídeos e outros ésteres, no extrato original (Wallis e Wearne, 1997; Gutierrez *et al.*, 1999). O aumento na porcentagem de ácidos graxos depois da hidrólise é devido essencialmente a componentes com 16 a 18 átomos de carbono e com mais de 19 átomos de carbono (Figura 4.4, p. 79), incluindo ácidos graxos saturados, insaturados e hidroxiácidos. Esses ácidos são mencionados em trabalhos anteriores como sendo associados com esteróides, álcoois ou glicerol (Wallis e Wearne, 1997; Gutierrez *et al.*, 1999; Freire, 2003).

Tabela 4.1. Principais classes (mg do composto/Kg de madeira seca) de componentes lipofílicos identificados nos extrativos lipofílicos de madeira dos clones de *E. urograndis* e seus conteúdo antes e depois da hidrólise alcalina

Classes químicas	Uga		Ugb		Ugc		Ugc	
	AH	DH	AH	DH	AH	DH	AH	DH
Ácidos graxos								
Saturados	305,1	516,5	176,9	569,2	513,1	693,9	277,0	533,4
Insaturados	209,5	405,9	144,6	240,2	425,9	698,2	195,6	329,1
Hidroxiácidos	5,70	57,0	6,80	32,10	21,4	100,2	13,30	23,60
Total	520,3	979,5	328,3	841,5	960,4	1492,3	485,9	886,05
Compostos Aromáticos								
Ácidos Aromáticos	8,90	49,73	0,00	15,2	30,2	177,7	6,80	11,90
Outros		9,69			6,08	17,4		7,70
Total	8,90	59,4	0,00	15,2	36,3	195,1	6,80	18,60
Hidrocarboneto	67,8	27,7	119,2	18,4	8,60	18,6	1,50	14,2
Álcoois graxos								
<C20	18,3	45,6	8,10	22,1	21,8	42,8	2,80	29,5
>C20	4,30	3,24	0,00	10,3	9,40	39,0	0,00	0,00
Total	22,6	48,8	8,10	32,4	31,2	81,8	2,80	29,5
Esteróides	604,1	781,4	314,7	621,3	468,6	926,8	809,8	884
Não identificados	52,4	19,0	3,50	13,5	175,1	308,2	0,00	0,00
TOTAL	1276,1	1915,8	773,8	1542,3	1680,2	3022,7	1306,8	1832,4

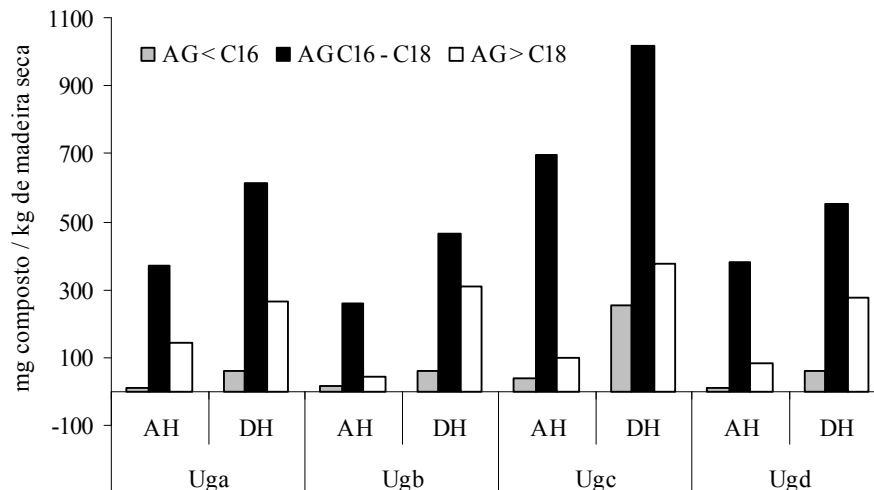


Figura 4.4 – Ácidos graxos presentes em maior quantidade nos extratos lipofílicos dos híbridos de *E. urograndis* (**Uga**, **Ugb**, **Ugc** e **Ugd**) estudados, antes (**AH**) e depois (**DH**) da hidrólise, **AG < C16** ácidos graxos com menos de 16 átomos de carbono, **AG C16-C18** ácidos graxos com 16 a 18 átomos de carbono e **AG > 18** ácidos graxos com mais de 18 átomos de carbono.

Os ácidos graxos mais abundantes nos extratos lipofílicos são os ácidos hexadecanóico (ácido palmítico) ($161,4 \text{ mg kg}^{-1}$; $162,7 \text{ mg kg}^{-1}$; 294 mg kg^{-1} e $166,9 \text{ mg kg}^{-1}$ para os híbridos Uga, Ugb, Ugc e Ugd, respectivamente), ácido octadec-9-enóico (ácido linoléico) ($172,6 \text{ mg kg}^{-1}$; $78,6 \text{ mg kg}^{-1}$; 219 mg kg^{-1} e 147 mg kg^{-1} para Uga, Ugb, Ugc e Ugd, respectivamente) e ácido octadeca-9,12-dienóico (ácido oléico) ($145,8 \text{ mg kg}^{-1}$; $127,2 \text{ mg kg}^{-1}$; $215,3 \text{ mg kg}^{-1}$ e $105,7 \text{ mg kg}^{-1}$ para Uga, Ugb, Ugc e Ugd, respectivamente), antes e depois da hidrólise. Entretanto, de acordo com trabalhos reportados recentemente para o *E. globulus* (Gutiérrez *et al.*, 1999; Freire *et al.*, 2002a), esses valores são muito acima dos encontrados nos extratos de *E. globulus* ($76,1 \text{ mg kg}^{-1}$ de ácido palmítico, $62,8 \text{ mg kg}^{-1}$ de ácido linoléico e $41,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de ácido oléico) (Freire *et al.*, 2002a).

Outros compostos identificados foram os ácidos dodecanóico, tetradecanóico, pentadecanóico, heptadecanóico, octadecanóico, eicosanóico, docosanóico, tricosanóico, tetracosanóico, pentacosanóico, hexacosanóico, heptacosanóico e octacosanóico. O espectro de massas desta classe de compostos apresenta padrão de fragmentação característico descrito

na literatura e na Tabela 3.1 (p. 47) (Budzikiewicz e Djerassi, 1967; McLafferty e Turecek, 1992; Freire *et al.*, 2002a).

Quando comparados ao *E. globulus* (520,9 mg kg⁻¹) (Freire *et al.*, 2002a), a quantidade total de ácidos graxos encontrados é significativamente maior (980,1 mg kg⁻¹, 846,7 mg kg⁻¹, 1492,3 mg kg⁻¹ e 886,1 mg kg⁻¹ para os híbridos Uga, Ugb, Ugc e Ugd, respectivamente), principalmente no caso do extrato de Ugc, antes e depois da hidrólise, o que, a partir da perspectiva de formação do *pitch*, é um inconveniente deste híbrido.

A análise do CG-EM também permitiu a identificação de quatro ácidos graxos ω -hidroxilados (ácido 22-hidroxidocosanóico, 24-hidroxitetracosanóico, 25-hidroxipentacosanóico e 26-hidroxihexacosanóico). Esses ácidos graxos foram identificados como derivados do TMS, baseado no padrão de fragmentação característico descrito na literatura (Druffan *et al.*, 1968; Petersson, 1972). Além disso, o perfil de fragmentação destes derivados de TMS dos ácidos graxos ω -hidroxilados foi totalmente confirmado por injeção dos compostos de referência do ácido 16-hidroxihexadecanóico (como derivados do TMS).

Compostos identificados, ácido 2-hidroxitetracosanóico e 2-hidroxihexadecanóico foram encontrados nos extratos de madeira de *E. urograndis* somente depois da hidrólise alcalina. O espectro de massas desta classe de compostos apresenta sinais característicos, que confirmam a presença dos grupos hidroxila na posição α dos ácidos graxos (Budzikiewicz *et al.*, 1967; Druffan *et al.*, 1968; Petersson., 1972; McLafferty e Turecedk, 1992). Esses compostos foram também confirmados por injeção dos compostos de referência do ácido α -hidroxioctanóico.

Os ácidos graxos α -hidroxilados não são comuns de serem encontrados em extratos de madeira de *Eucalyptus*, embora sua presença tenha sido previamente reportada em *E. globulus* (Gutiérrez *et al.*, 1999; Freire *et al.*, 2002a,b). Esses trabalhos têm demonstrado que estes α - e ω -hidroxiiácidos foram comumente encontrados como componentes abundantes em depósitos de *pitch* (Freire *et al.*, 2002b; Silvestre *et al.*, 1999). A baixa abundância dos ácidos graxos α - e ω -hidroxiiácidos na madeira de *E. urograndis* é uma vantagem na prevenção de formação de depósitos de *pitch*.

Os principais esteróides encontrados em todos os extratos foram o β -sitosterol e β -sitostanol antes e depois da hidrólise. Destaca-se a quantidade de β -sitosterol no Ugc (926,8 mg kg⁻¹), que foi muito superior aos valores dos outros três híbridos depois da hidrólise (608,3 mg kg⁻¹, 429,9 mg kg⁻¹ e 708,4 mg kg⁻¹ para o Uga, Ugb e Ugd, respectivamente). Esses resultados foram similares aos encontrados por Gutierrez *et al.* (1999), que determinou níveis de esteróides nos extratos em torno de 645 mg kg⁻¹, porém maior que os encontrados por Freire *et al.* (2002a) depois da hidrólise (346,7 mg kg⁻¹ de madeira seca).

Outros esteróides também identificados foram o estigmast-5-en-3-ol (Ugc e Ugd depois da hidrólise), colest-8-en-3-ona (Ugb depois da hidrólise), colestano-3,5-diol (depois da hidrólise), estigmasta-5,22-dien-3-ol (Uga antes e depois da hidrólise), estigmast-4-en-3-ona (Uga antes e depois da hidrólise, Ugd antes da hidrólise). Esses compostos foram identificados com base em seu padrão de fragmentação característico (Tabela 3.1, p. 47) (Budzikiewicz *et al.*, 1967; Diekman e Djerassi, 1967; Gustafsson *et al.*, 1968; Brooks *et al.*, 1979).

Depois da hidrólise, a quantidade de esteróides encontrada no híbrido Ugb (634,8 mg kg⁻¹) foi similar à reportada para o *E. globulus* (346,7 mg kg⁻¹) (Freire *et al.*, 2002a), enquanto as encontradas nos outros híbridos Uga (800,4 mg kg⁻¹), Ugc (1235 mg kg⁻¹) e Ugd (884 mg kg⁻¹) foram significativamente maiores. Esses compostos são muito comuns em extratos de madeira de *Eucalyptus*, e sua presença em depósitos de *pitch* tem sido relatada em vários trabalhos na literatura (Freire *et al.*, 2002b; Silvestre *et al.*, 1999). A baixa abundância dos esteróides nos extratos da madeira do híbrido Ugb é interessante na formação de *pitch* e na diminuição do consumo de reagente.

Álcoois graxos representam uma pequena porção do total de extrativos analisados por CG-EM antes e depois da hidrólise (Tabela 4.1, p. 78) e Figura 4.3 (p. 77). Octadecan-1-ol e hexadecan-1-ol foram os principais componentes desta classe, seguidos por eicosan-1-ol, tetracosan-1-ol, hexacosan-1-ol e octacosan-1-ol. Os compostos foram identificados com base em suas fragmentações características (Budzikiewicz *et al.*, 1967).

Alguns compostos aromáticos foram detectados nos quatro extratos de madeira, como

os 4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído, 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído, ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico, ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico, tanto antes quanto depois da hidrólise. O ácido *trans*-ferúlico foi o principal composto aromático identificado nos extratos dos híbridos Uga, Ugb e Ugc (20,7 mg kg⁻¹, 8,5 mg kg⁻¹, 27,2 mg kg⁻¹, respectivamente), porém somente depois da hidrólise. O isômero *cis*-ferúlico foi também identificado depois da hidrólise em pequenas porcentagens, o que significa que esses ácidos estão esterificados com outros compostos de elevada massa molar, os quais não foram detectados nas análises por CG-EM.

As porcentagens dos compostos identificados nos extrativos hidrolisados do híbrido Uga e Ugc foram aproximadamente de 50,5% e 54,9%, respectivamente, do total de extrativos lipofílicos. Esse resultado está de acordo com outros trabalhos da literatura (Freire 2002a; Silvestre *et al.*, 2005). Entretanto, os híbridos Ugb e Ugd revelaram 28,2% e 33,1%, respectivamente.

4.4. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que os quatro híbridos investigados apresentaram composição química muito diferente, apesar das porcentagens de extrativos lipofílicos muito próximas. Este estudo descreveu a identificação e semiquantificação de 57 compostos presentes nos extratos lipofílicos dos quatro híbridos de *Eucalyptus urograndis*. Os ácidos graxos e esteróides são responsáveis, respectivamente, por aproximadamente 51% e 41,8% dos compostos identificados nos extratos do Ugb, 57,1% e 38,5% do Ugc e 50,6% e 46,2% do Ugd.

Os principais compostos presentes nestas classes são os ácidos palmitoléico, linoléico e oléico e β -sitosterol. Verificou-se que 18% da fração dos esteróides foram encontrados na forma esterificada nos extratos de Uga, 50% no Ugb, 40,8% no Ugc e 9,40% no Ugd. Além disso, 46,7%, 62,0%, 51,3% e 47,0% dos ácidos graxos estavam presentes como éster nos extratos nos quatro híbridos Uga, Ugb, Ugc e Ugd, respectivamente. Essas espécies químicas esterificadas contribuem para a pegajosidade dos depósitos, que, na formação do *pitch*, é um inconveniente do uso destes híbridos em relação ao *E. globulus*, com aproximadamente 41,1% de espécies

esterificadas.

Dos quatro híbridos estudados, o Ugb foi a madeira que mostrou as melhores características para a indústria de papel e celulose, pois apresentou menores porcentagens de ácidos graxos e esteróides nos extrativos, antes e depois da hidrólise.

5

Efeito do Tempo de Estocagem da Madeira no Conteúdo e na Composição de Extrativos de Madeira de *Eucalyptus* Cultivado no Brasil*

5.1. INTRODUÇÃO

A busca por produtos com qualidade superior e preços mais competitivos tem inflamado a concorrência internacional no setor de papel e celulose, consolidando e ampliando os mercados para as indústrias que mais se destacam nesses setores. Dentre os maiores produtores mundiais de polpa e papel, o Brasil também tem fomentado pesquisas visando aprimorar conhecimentos, relacionando a matéria-prima ao processo e ao produto final, devido ao crescente interesse econômico envolvido (Almeida e Silva, 2001).

Nesse sentido, o teor de extrativos também tem sido considerado um parâmetro importante na qualidade de madeira para a produção de polpa celulósica (Gullichsen e Paulapuro, 2000). Os extrativos da madeira, embora se apresentem em quantidades pequenas, podem exercer influência negativa durante o processo de produção de polpa e de fabricação de papel (Sjöström e Alen, 1998, Back e Allen, 2000). A remoção de maior quantidade possível desses constituintes na etapa de polpação da madeira torna-se um aspecto favorável no sentido de minimizar problemas processuais relativos aos depósitos de extrativos, denominados *pitch*.

Atualmente, os constituintes lipofílicos da madeira são considerados como os principais responsáveis pelo aparecimento do *pitch* nas fábricas de papel e celulose (Gutiérrez *et al.*, 1998; Silvestre *et al.*, 1999, 2005). Os problemas com *pitch* consistem basicamente em deposição de extrativos lipofílicos da madeira e outros materiais provenientes ou não da madeira sobre a superfície de equipamentos da fábrica de polpa e papel (Back e Allen, 2000, Gutiérrez *et al.*, 2001).

*Este trabalho foi publicado na *Bioresource and Technology*, 2007. doi:10.1016/j.biortech.2007.09.066.

Esses depósitos crescem em espessura com o passar do tempo e tendem a se desprender, causando problemas na qualidade do produto final (Gutiérrez *et al.*, 1998; 2001; Del Río *et al.*, 2000; Dorado *et al.*, 2000; Martínez-Iñigo *et al.*, 2000). Por isso, eliminar ou diminuir os problemas causados pelo *pitch* tem sido um desafio para pesquisadores e os profissionais responsáveis pelos processos de produção em empresas.

Um aspecto que influencia diretamente na composição química do *pitch* presente nas indústrias de polpa e papel é a estação do ano em que a madeira é colhida (Olm, 1984). Durante o inverno, a hidrólise de ésteres da madeira diminui apreciavelmente e, como conseqüência, a fração de substâncias esterificadas do *pitch* é significativamente maior que nos meses de verão, quando temperaturas mais elevadas aumentam as taxas de hidrólise. Quantidades elevadas destes ésteres podem aumentar a hidrofobicidade e pegajosidade do *pitch*, resultando na formação de depósitos e no inevitável aparecimento de pintas em polpa (Olm, 1984). De modo geral, a presença do *pitch* é mais problemática no inverno do que no verão, com destaque para as fábricas de papel e celulose produzidas com madeiras colhidas em países de climas frios.

Uma alternativa empregada pelas fábricas é a estocagem da madeira, após corte, por longos períodos de tempo (Stein, 2003). Assim, ésteres de triglicérides podem ser hidrolisados por processos biológicos em seus respectivos ácidos graxos (Gutiérrez *et al.*, 2001). Através deste processo, a quantidade de ésteres de ácidos graxos, para formar os depósitos de *pitch*, diminui com a estocagem da madeira, reduzindo, conseqüentemente, os problemas de *pitch* na produção da fábrica.

Entretanto, a madeira quando exposta ao ambiente em períodos de tempo extensos pode ser atacada por microorganismos como insetos, fungos e bactérias ou mesmo enzimas (Dorado *et al.*, 2000; Martínez-Iñigo *et al.*, 2000; Gutiérrez *et al.*, 2001), levando à perda de massa de carboidrato, principalmente celulose e hemiceluloses, proporcionando redução do rendimento em cozimentos tornando o processo economicamente inviável (Burnes, 2000).

Neste trabalho, são abordados alguns fatores relacionados com a umidade da madeira, verificando o seu tempo ótimo de permanência (pós-corte), de modo a ter menor teor de

extrativos lipofílicos na ausência de ataques de microorganismos. Observou-se também a variação qualitativa e quantitativa da composição química dos extratos durante 180 dias de estocagem.

A análise das componentes principais (PCA) representa uma importante ferramenta em análise química, como em análise de misturas, reconhecimento de padrões e seleção de amostras para modelos de calibração. Por isso, esta técnica foi usada na investigação dos constituintes químicos que mais contribuem para o teor de extrativos em cada tempo de estocagem, antes e após a hidrólise. Para a realização da análise das componentes principais, as amostras consideradas neste estudo foram pré-processadas centrando-os na média para cada conjunto considerado em cada etapa do estudo.

5.2. MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1. Amostra

O experimento foi conduzido conforme metodologia industrial desde a colheita até a picagem da madeira, para depois ser conduzido em laboratório. A madeira estudada foi uma mistura de 77% de *E. grandis* e 23% de *E. saligma*, com idade de aproximadamente 8,5 anos e altura de 30,5 metros. O estudo foi realizado com toras de 6,5 metros de comprimento, estocadas de forma empilhada e espalhadas no pátio. Na forma empilhada, as toras foram organizadas em pilhas com dimensões de 4,0 metros de largura por 3,0 metros de altura e 6,5 metros de comprimento. A madeira foi transportada para a fábrica aos 20, 40, 60, 100, 140 e 180 dias após corte. Em cada período que as madeiras foram enviadas à fábrica, estas foram picadas e os cavacos obtidos foram enviados imediatamente para análise de umidade e classificação segundo norma ISSO CM 40-94.

5.2.2. Extração

Foram coletadas madeiras (20 dias após corte) utilizadas pela fábrica para extração de polpa celulósica e determinação do teor de extrativos em acetona e composição química. As

toras descascadas foram picadas em cavacos de aproximadamente 3 cm de comprimento, moídos e peneirados para obtenção de serragem com granulometria 40-60 mesh, segundo normas da Tappi (T 204 cm-97). O mesmo procedimento foi realizado para as amostras de cavacos obtidos aos 40, 60, 100, 140 e 180 dias após corte.

Seguindo norma padronizada pela Tappi (T 204 cm-97), amostras de madeira (2,00 g) foram submetidas à extração com acetona, em aparelho tipo Soxhlet, por 6 horas. O solvente foi removido sob pressão reduzida em evaporador rotatório, e os resíduos obtidos foram pesados para a determinação do teor de extrativos. Os extratos obtidos em acetona foram redissolvidos em diclorometano (três vezes de 3 mL) para remoção dos compostos lipofílicos.

5.2.2.1 Hidrólise alcalina

Em um frasco de fundo redondo (10 mL), foram adicionados 10 mg do extrato obtido em diclorometano, seguido por 1,8 mL de solução aquosa de KOH (3 mol L^{-1}) e 0,2 mL de metanol. A mistura foi refluxada sob atmosfera de nitrogênio por uma hora. Em seguida, foi resfriada até temperatura ambiente, acidificada com solução aquosa de HCl (3 mol L^{-1}) até pH~2 e extraída com diclorometano (3 x 2 mL). Os extratos orgânicos combinados foram secados com MgSO_4 anidro. Após filtração, o solvente foi completamente removido sob pressão reduzida em evaporador rotatório (Gutiérrez *et al.*, 1999; Freire *et al.*, 2002a).

5.2.2.2 Derivatização

Aliquotas (2,0 mg) dos extratos lipofílicos hidrolisados e não-hidrolisados foram pesadas em um vidro internamente cônico (próprio para este processo) e, em seguida, dissolvidas em 60 μL de piridina e 100 μL de BSTFA (*N,O*-bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamida contendo 1% de cloro-trimetilsilano. A mistura reacional foi aquecida a 70°C por 30 minutos. Da solução obtida, apenas 1 μL foi injetado no CG-EM, sendo o procedimento realizado em triplicata.

5.2.2.3 Análise por CG-EM

As análises foram realizadas no aparelho GC-MS PQ5050A da marca Shimadzu, utilizando coluna capilar de sílica fundida DB-5, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme de 0,25 μm e utilizando-se hélio como gás de arraste. As condições cromatográficas foram as seguintes: a temperatura do injetor foi de 290 °C com temperatura inicial de 80 °C por 5 minutos, aumentando de 80 °C para 290 °C na razão de 4 °C/min. A temperatura final permaneceu em 290 °C por 40 minutos. A temperatura do detector e da interface do sistema CG-EM foi de 290 °C (Silvestre *et al.*, 2001; Freire *et al.*, 2002). O detector de massas operou com ionização por impacto de elétrons de 70 eV e varredura de massas de 30 a 600 m/z .

A identificação dos componentes dos extratos foi realizada por comparação com os espectros de massas do banco de dados do aparelho (Wiley 330.000), com dados da literatura e também com injeção de amostras de substâncias-padrão.

Para a análise semiquantitativa, o equipamento de CG-EM foi calibrado com compostos de referência puros, representando as principais classes de componentes encontrados nos extrativos de madeira (ácido hexadecanóico, hexadecan-1-ol, ácido 16-hidroxiexadecanóico, ácido 2-hidroxiocetadecanóico, tetracosano, β -sitosterol e ácido *trans*-ferúlico). Os fatores de respostas relativos necessários para obter uma quantificação mais correta das áreas dos picos foram calculados como uma média de 16 análises.

5.2.2.4 Análise da Componente Principal (PCA)

A PCA é freqüentemente usada para a redução da dimensionalidade em alguns problemas químicos (Ferreira, 2002; Wold *et al.*, 1987). O objetivo da PCA é comprimir os dados dentro de um conjunto de novas variáveis, sendo uma combinação linear de variáveis originais, maximizando a descrição da variância de dados. A matriz de dados originais (\mathbf{X}) de m linhas (objetos ou amostras) e n colunas (variáveis) é decomposta numa matriz de escores, \mathbf{S} (m, f), matriz de pesos, \mathbf{L} (n, f), e os resíduos \mathbf{E} (m, n): $\mathbf{X} = \mathbf{S}\mathbf{L}' + \mathbf{E}$, enquanto f é o número de

componentes principais significantes. As colunas da matriz dos escores são conjuntos de novas variáveis ortogonais, chamadas componente principal (PCs). Os consecutivos PCs descrevem menos a variância dos dados. Os elementos da matriz de pesos informam sobre a contribuição das variáveis originais a cada construção de PC.

Para reduzir o número das variáveis mais significativas no sistema, que são as componentes principais, as quantidades dos compostos identificados nos extratos de cada período de estocagem foram transformados em uma matriz com *n* objetos (períodos de estocagem, linhas) e 57 variáveis (compostos identificados, colunas). Os dados foram centrados na média e em seguida submetidos à análise da componente principal (PCA) foi obtida usando o *software* PLS-Toolbox (versão 2.1, Engenvektor Research, Inc., USA).

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Avaliação do tempo de estocagem da madeira

5.3.1.1. Teste de secagem da madeira

Antes de avaliar o teor de extrativos com o tempo de estocagem, é importante ressaltar que, após o corte da árvore, o teor de água na madeira decresce lentamente até que a sua umidade entre em equilíbrio com a umidade relativa do ar, como pode ser observado nos resultados mostrados na Figura 5.1 (p. 90).

Verificou-se que, por um período de até 30 dias de estocagem, a madeira espalhada apresentou maior queda de massa (16,5%) em relação à madeira empilhada (11,2%), provocada pela evaporação da água da madeira. Entretanto, após 60 dias de estocagem, os resultados foram praticamente iguais, tanto para a madeira espalhada quanto para aquela na pilha, apresentando uma queda de aproximadamente 25% da massa aos 60 dias e cerca de 33% da massa depois de 120 dias após corte. Quanto à madeira empilhada, não se observaram diferenças na sua massa em relação à sua posição na pilha, em cima ou em baixo, à medida que passava o tempo após

corde.

Ao se processar a secagem da madeira, o que se faz é eliminar grande parte de sua água e, portanto, diminuir a sua massa por unidade de volume, sendo, neste caso, reduzida de um quarto a um terço a massa inicial. Isto acarretará considerável economia no transporte da madeira, visto que, caso contrário, estar-se-ia fazendo o transporte de água pela madeira. Por outro lado, menor teor de umidade influencia negativamente nas propriedades da madeira, como na dificuldade do descascamento (Haygreen e Bowyer, 1982; Panshin e Zeeuw, 1980; Tsoumis, 1991).

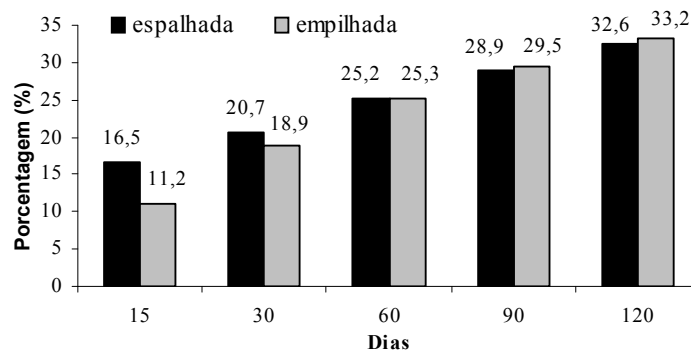


Figura 5.1 – Evolução da perda de massa da madeira de *Eucalyptus* no período de 120 dias.

Dessa forma, pode-se dizer que é recomendável deixar a madeira por um período máximo de 60 dias no campo (tanto espalhada quanto empilhada), pois, acima deste período, a taxa de secagem é relativamente mais lenta e aumenta o risco de degradação biológica (Stein, 2003), além da indisponibilidade de área para a realização de outros fins como o plantio.

5.3.1.1 Extrativos lipofílicos da madeira

Considerando a importância da fração lipofílica de extrativos da madeira na classificação da madeira destinada à produção de polpa e papel (Back e Allen 2000), observou-se o comportamento da porcentagem de extrativos de madeira de *Eucalyptus* em acetona obtidos após 20, 40, 60, 100, 140 e 180 dias de corte (Figura 5.2, p. 91). As porcentagens de extrativos

em acetona por um período de até 40 dias de estocagem (1,8%) foram significativamente maiores do que as encontradas na literatura para o *E. globulus* (1,52 %), sem período de estocagem (Gutiérrez *et al.*, 1999), principal espécie de *Eucalyptus* utilizada para fabricação de polpa celulósica. Entretanto, aos 60 dias após corte, o teor de extrativos em acetona decresce expressivamente, apresentando valores inferiores ao apresentado pelo *E. globulus*. Isto é um bom indicativo de que o período de estocagem melhora a qualidade da madeira para o processo de polpação.

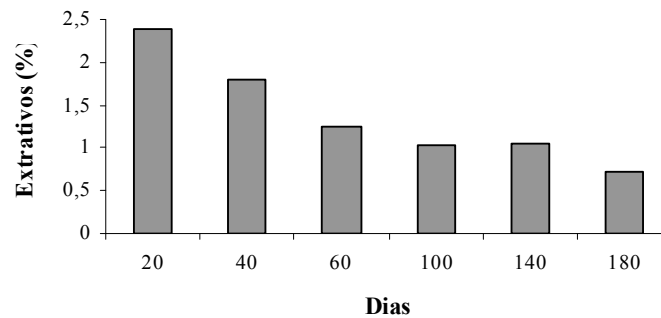


Figura 5.2 – Variação da porcentagem de extrativos em acetona com o tempo de estocagem.

Do ponto de vista relacionado ao potencial de formação de *pitch*, a redução do teor de extrativos é também muito interessante, pois quanto menor o teor de extrativos lipofílicos menor serão os problemas com seus depósitos. Entretanto, é importante estudar também a composição química desses extratos para saber quais os compostos que sofreram redução mais significativas de suas quantidades com a estocagem da madeira, e se estes se relacionam com o *pitch* formado no processo.

Ácidos graxos, esteróides, álcoois alifáticos de cadeia longa e compostos aromáticos foram os principais grupos de compostos encontrados nos extratos lipofílicos analisados (Figura 5.3, p. 92). Após hidrólise, os esteróides foram os compostos encontrados em maior quantidade em todos os tempos de estocagem, destacando-se o β -sitosterol e β -sitostanol. A quantidade de esteróides relativa aos 20 dias de estocagem ($4.540,7 \text{ mg kg}^{-1}$) foi duas vezes maior do que aos 180 dias após corte ($2.055,6 \text{ mg kg}^{-1}$). Entretanto, como 180 dias é um período de tempo

economicamente inviável para a empresa, além da possibilidade de ataques por microorganismos com a exposição demasiada ao ambiente, verificou-se que, com 60 dias de estocagem (2.714,3 mg kg⁻¹), a madeira apresentava 40,2% da quantidade de esteróides encontrada aos 20 dias de estocagem (4.540,7 mg kg⁻¹).

É essencial observar o comportamento dos esteróides com o tempo de estocagem, pois vários trabalhos da literatura já relataram a presença destes compostos em amostras de *pitch* (Gutiérrez *et al.*, 1998; Silvestre *et al.*, 1999; Cruz *et al.*, 2006) e em amostras de polpas branqueadas (Wallis e Wearne, 1997, 1999; Silvestre *et al.*, 1999, 2005; Freire *et al.*, 2006a,b). Neste último caso, a presença de altas quantidades de β -sitosterol e β -sitostanol na madeira pode refletir na qualidade da polpa celulósica produzida, principalmente nas propriedades físico-químicas das fibras de celulose, diminuindo a qualidade do produto final (Back e Allen, 2000).

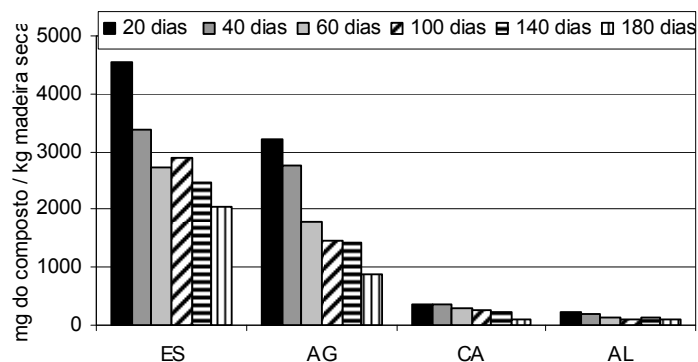


Figura 5.3 – Principais classes de compostos identificados nos extratos de madeira com 20, 40, 60, 100, 140 e 180 dias após corte (ES: esteróides, AG: ácidos graxos, CA: compostos aromáticos, AL: álcoois graxos).

A mesma redução da quantidade de ácidos graxos foi observada no período de tempo estudado. Após hidrólise, os extratos de madeira obtidos com 20 dias após o corte apresentaram uma concentração de ácidos graxos (3.444,7 mg kg⁻¹) aproximadamente quatro vezes maior daqueles obtidos após 180 dias de corte (923,7 mg kg⁻¹); resultados similares foram observados antes da hidrólise (Figura 5.3, Tabela 5.1 (p. 94)). Em 60 dias após o corte (1.891,3 mg kg⁻¹),

houve queda de aproximadamente 50% do teor total de ácidos graxos, particularmente os ácidos graxos de 16 a 18 carbonos (Figura 5.4, p. 97). Isso refletiu diretamente no decréscimo de extrativos lipofílicos com o aumento do tempo de estocagem da madeira, sendo, 60 dias, um período mínimo para o processamento da madeira (Figura 5.2, p. 91).

Tabela 5.1. Componentes identificados nos extratos de madeira de *Eucalyptus* (mg do composto / kg de madeira seca), antes e depois das hidrólises.

Classes Químicas	20 dias		40 dias		60 dias		100 dias		140 dias		180 dias	
	AH	DH	AH	DH	AH	DH	AH	DH	AH	DH	AH	DH
Ácido graxo												
Saturados	731,6	1.745,1	470,2	1.598,4	179,3	1.031,1	185,2	847,1	207,7	828,3	198,6	531,4
Insaturados	510,8	1365,3	290,5	1.048,8	85,8	671,5	132,2	536,4	108,0	544,1	76,9	288,9
Hidroxiácidos	55,6	334,2	29,6	273,9	11,7	188,8	13,1	121,6	14,8	145,2	15,1	103,5
Total	1.298,0	3.444,7	790,4	2.921,1	276,8	1.891,3	330,4	1.505,2	330,5	1.517,6	290,5	923,7
Compostos Aromáticos												
Ácidos Aromáticos	58,8	335,2	198,8	311,1	149,4	251,1	220,2	224,7	160,1	202,2	36,9	93,6
Outros	0,0	43,5	0,0	52,3	0,0	25,6	0,0	18,5	0,0	19,81	0,0	7,23
Total	58,8	378,7	198,8	363,4	149,4	276,8	220,2	243,3	160,1	221,9	36,9	100,8
Álcoois graxos												
<C20	32,9	54,3	26,9	50,4	35,7	34,7	23,6	35,4	40,0	24,0	16,2	25,4
>C20	36,8	170,9	66,5	149,2	28,5	92,3	11,8	76,4	11,3	98,7	23,7	64,0
Total	69,7	225,2	93,4	199,6	64,2	127,1	35,5	111,8	51,3	122,8	39,9	89,4
Esteróides	4.175,6	4.540,7	1.434,7	3.379,4	1.197,6	2.714,3	468,5	2.901,7	992,9	2.467,8	923,5	2.055,6
TOTAL	5.602,1	8.589,3	2.517,3	6.863,5	1.688,0	5.009,5	1.054,7	4.762,1	1.534,8	4.330,2	1.290,8	3.169,5

AH – antes da hidrólise e DH – depois da hidrólise.

Tabela 5.2 - Componentes (mg do composto/kg de madeira seca) identificados em extratos acetônicos, antes e depois da hidrólise alcalina, de madeira de *Eucalyptus* cultivado no Brasil. Os picos números se referem aos PCAs da Figuras 5.5 (p. 100) e 5.6 (p. 101)

Composto	20		40		60		100		140		180	
	AH	DH	AH	DH	AH	DH	AH	DH	AH	DH	AH	DH
1 Octan-1-ol	8,4	13,2	10,1	13,6	7,0	10,2	4,5	9,1	4,0	2,1	1,3	5,4
2 Ácido benzóico		4,2		12,6		5,5		2,6		1,7		1,2
3 Ácido octanóico		2,3		2,4		8,1		1,1		0,8		0,7
4 Glicerol	11,7	6,77	7,2	8,2	16,7	1,2	14,8	6,6	22,1	6,1	10,6	3,3
5 Ácido nonanóico		2,6		1,6		1,1		1,1		0,8		1,0
6 Ácido decanóico		2,5		1,9		1,2		2,2		0,9		1,1
7 Ácido 2-fenilpropanóico		0,8		7,8		4,6		1,2		0,3		0,1
8 Ácido 4-hidroxibenzóico		12,2		14,2		5,8		6,4		5,6		1,7
9 Ácido dodecanóico		7,8		10,2		5,0		2,7		3,2		1,3
10 Ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico	2,6	25,6	4,3	42,1	2,6	33,7	4,5	40,1	4,0	31,7		14,0
11 Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico	2,1	68,6	5,4	28,5	2,1	42,7	9,0	17,3	4,7	35,2	1,3	15,4
12 Ácido azeláico		1,9		9,8		1,9		4,1		3,9		2,0
13 Ácido 3,4,5-triidroxibenzóico	43,3	3,3	179,6	3,9	138,1	1,8	199,0	3,2	145,4	1,5	29,6	1,2
14 Ácido tetradecanóico	9,1	23,1	8,3	17,3	4,5	13,1	2,9	10,8	4,7	9,8	2,2	7,3
15 Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico		26,3		58,3		28,0		51,5		32,3		10,7
16 Ácido <i>cis</i> -ferúlico		65,1		41,2		59,0		44,2		38,2		14,7
17 Ácido 2,5-diidroxibenzóico	8,4		3,0		2,6		2,5		2,9		5,1	
18 Álcool coniferílico		6,3		4,7		2,7		0,5		1,2		0,6
19 Ácido pentadecanóico	8,9	26,7	6,2	20,4	1,1	12,9	3,2	13,9	1,5	11,9	1,9	8,3
20 Ácido pentadec-9-enóico	4,4		3,9		3,3		2,1		1,8		1,6	
21 Ácido hexadecan-1-ol	4,7	9,9	2,7	5,3	2,0	4,5	1,8	4,2	0,9	2,9	2,1	4,0
22 Ácido hexadec-9-eóico	3,8	16,8	4,7	12,6	1,6	11,6	2,7	10,8	2,2	10,4	1,8	9,1
23 Ácido hexadecanóico	209,8	426,1	116,7	340,3	46,7	189,4	74,1	186,4	53,1	164,3	37,3	103,2
24 Ácido <i>trans</i> -ferúlico		122,7		97,8		67,2		57,7		54,4		33,9
25 Ácido heptadecanóico	9,6	28,5	6,7	24,3	2,8	16,3	3,9	15,0	3,5	14,4	3,2	10,0
26 Ácido heptadec-9-enóico		10,3		6,6		4,9		2,9		1,9		1,3
27 Octadecan-1-ol	6,3	24,4	2,3	23,3	1,8	18,8	1,8	15,5	1,2	12,8	2,2	12,7

28	Ácido octadecanóico	77,0	153,0	37,7	159,1	16,9	74,8	19,6	57,5	28,0	74,3	15,9	39,6
29	Ácido octadeca-9-enóico	379,6	1028,8	202,3	771,4	58,8	488,7	88,9	449,8	75,4	456,1	56,0	209,5
30	Ácido octadeca-9,12 dienóico	126,8	314,2	84,2	258,8	23,7	168,9	41,1	75,1	30,8	79,6	19,3	75,2
31	Ácido 16-hidroxihexadecanóico	9,9	5,7	15,0	4,6	3,0	0,4	5,8	0,6	2,3	1,6	3,0	0,5
32	Ácido nonadecanóico	4,9	12,7	4,0	12,7	1,6	7,2	2,5	7,1	1,4	7,6	0,9	3,2
33	Ácido eicosan-1-ol		9,9		15,8		9,8		10,2		10,3		7,0
34	Ácido eicos-9-enóico		12,0		12,0		9,0		8,6		6,7		2,8
35	Ácido eicosanóico	28,7	58,1	20,4	57,7	6,6	37,1	10,4	31,4	10,8	31,5	5,4	13,9
36	Ácido eneicosanóico	21,6	51,9	16,0	47,5	5,4	36,3	7,1	31,7	8,1	31,2	4,5	13,2
37	Docosan-1-ol		79,7	49,1	75,9	20,2	47,7	10,2	35,7	4,7	49,0	14,6	32,2
38	Ácido docosanóico	48,3	105,8	33,3	96,3	11,5	72,4	10,8	55,4	15,8	57,1	13,9	34,4
39	Ácido tricosanóico	34,1	53,9	27,7	61,4	10,9	36,4	8,1	33,7	13,3	31,6	11,4	20,9
40	Tetracosan-1-ol	6,8	19,8	2,4	16,5	1,5	9,0		9,0	1,9	11,4	1,7	5,7
41	Ácido 19-hidroxinonadecanóico		3,2		2,1		1,7		1,3		1,9		0,9
42	Ácido 2-hidroxiocetadecanóico	4,9		3,9		1,9		1,8		2,5		1,2	
43	Ácido tetracosanóico	125,9	307,3	84,6	291,1	34,0	205,3	21,4	150,2	33,7	150,7	44,0	102,4
44	Ácido pentacosanóico	55,5	67,8	38,9	74,4	15,3	40,1	3,5	39,4	13,6	36,5	18,9	28,6
45	Hexacosan-1-ol		15,9		11,1		6,2		6,9		7,9		3,9
46	Ácido 21-hidroxieneicosanóico	40,8	102,5	10,6	64,1	6,7	49,9	5,5	28,8	9,9	44,8	10,8	31,4
47	Ácido hexacosanóico	79,1	317,5	53,9	288,5	16,1	208,6	12,7	151,7	14,9	147,5	28,6	103,2
48	Estigma-3,5-dieno	195,0	69,4	125,4	55,1	56,3	18,3	30,9	35,2	42,8	19,8	51,2	18,8
49	Ácido 22-hidroxicetadecanóico		3,3		2,8		1,8		1,8		1,7		1,3
50	Octacosan-1-ol	30,0	45,6	15,0	29,9	6,7	19,6	1,6	14,6	4,6	20,2	7,5	15,2
51	Ácido 23-hidroxitricosanóico		137,8		128,5		82,9		55,5		59,0		41,4
52	Ácido octacosanóico	15,3	78,8	11,2	68,8	4,2	52,1	1,9	40,8	2,9	39,9	8,6	28,1
53	Campesterol	38,6	49,4	17,7	39,5	10,2	30,3	3,6	35,6	14,8	30,2	9,3	23
54	Ácido 24-hidroxitetracosanóico		10,2		11,4		7,2		4,2		5,7		4,8
55	β -Sitosterol	3644,9	4100	1191,7	3070	1061,7	2502	401,3	2663	867,3	2261	788,8	1850
56	β -Sitostanol	297,1	321,9	99,9	214,8	69,4	163,7	32,8	168,0	68,1	156,8	74,3	163,9
57	Ácido 25-hidroxipectacosanóico	0	65,9	0	53,0	0	40,9	0	26,4	0	27,7	0	20,2
Total		5597,9	8545,7	2506,3	6811,2	1675,9	4983,8	1048,7	4743,4	1520,1	4310,4	1290,0	3162,4

AH – antes da hidrólise e DH – depois da hidrólise.

A composição quantitativa dos ácidos graxos dos seis tempos de estocagem também mostrou significativas diferenças entre eles (Tabela 5.2, p. 95).

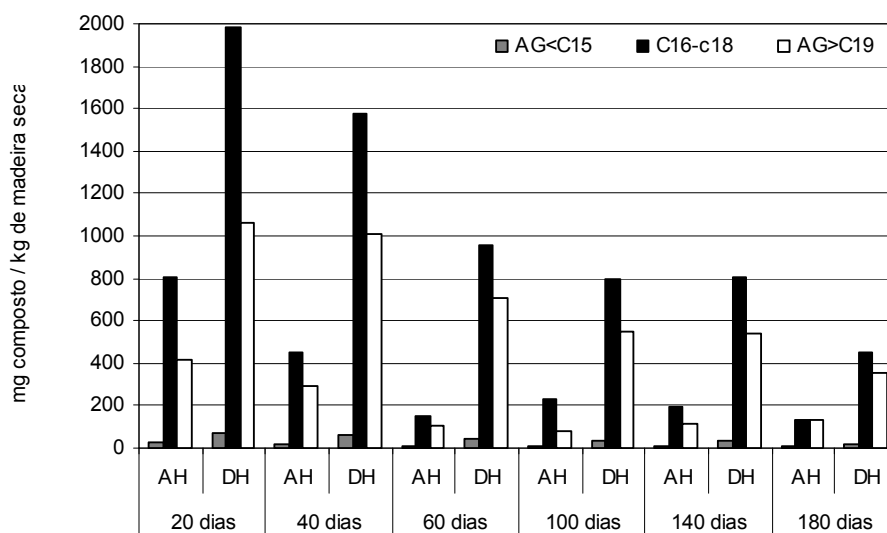


Figura 5.4 – Principais ácidos graxos presentes nos extratos de madeira com 20, 40, 60, 100, 140 e 180 dias após o corte, antes (AH) e depois da hidrólise alcalina (DH). AG < C16 ácidos graxos com menos de 16 átomos de carbono; AG C16:C18 ácidos graxos com 16 a 18 átomos de carbono; e AG > 19 ácidos graxos com mais de 19 átomos de carbono.

Ácidos hexadecanóico (ácido palmítico), octadec-9-enóico (ácido oléico), octadeca-9,12-dienóico (ácido linoléico) e octadecanóico foram os compostos de maior abundâncias nesses extrativos, como já reportado (Freire *et al.*, 2002a; Cruz *et al.*, 2006; Silvério *et al.*, 2007). Quantidades consideráveis dos ácidos docosanóico, tetracosanóico e hexacosanóico foram detectadas nos seis tempos de estocagem. Todos esses ácidos graxos foram encontrados tanto na forma livre quanto na esterificada, confirmado pelo significativo aumento do conteúdo de ácidos graxos detectados após a hidrólise alcalina dos extratos em todos os períodos de estocagem (Tabela 5.1, p. 94). Resultados análogos também foram verificados em trabalhos anteriores realizados com madeira de *E. globulus* (Gutiérrez *et al.*, 1999, Freire *et al.*, 2002).

Ácidos graxos de cadeia longa ω -hidroxilados, como os ácidos 19-hidroxinadecanóico, 22-hidroxidocosanóico, 23-hidroxitricosanóico, 24-

hidroxitetraacosanóico e 25-hidroxi-pentacosanóico, foram encontrados somente após a hidrólise alcalina; apenas os ácidos 16-hidroxi-hexadecanóico e 21-hidroxi-eicosanóico foram encontrados antes e após a hidrólise. Entretanto, o ácido 2-hidroxi-octadecanóico foi encontrado somente antes da hidrólise alcalina. Observou-se o comportamento desses compostos com o tempo de estocagem por serem substâncias já detectadas em amostras de *pitch* (Silvestre *et al.*, 1999).

Os compostos aromáticos (Figura 5.3 (p. 91), Tabela 5.1 (p. 94)) representam uma pequena fração do total de extrativos da madeira em todos os tempos de estocagem (378,7 mg kg⁻¹ (20 dias); 363,4 mg kg⁻¹ (40 dias); 276,8 mg kg⁻¹ (60 dias); 243,3 mg kg⁻¹ (100 dias); 221,9 mg kg⁻¹ (140 dias) e 100,8 mg kg⁻¹ (180 dias)). Os principais compostos identificados nos extratos foram os ácidos 3,4,5-triidroxibenzóico, *cis* e *trans*-ferúlico, 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico e 4-hidroxi-3-metoxibenzóico. É importante destacar que o ácido 3,4,5-triidroxibenzóico foi detectado somente antes da hidrólise alcalina, enquanto que os ácidos *cis* e *trans*-ferúlico, 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico e 4-hidroxi-3-metoxibenzóico foram identificados em pequenas quantidades (traços) antes da hidrólise, porém, após a hidrólise, foram detectadas quantidades significativas destes compostos, o que indica a presença deles na forma esterificada (Tabela 5.2, p. 95).

Álcoois graxos representam uma pequena fração do total de extrativos nos seis tempos de estocagem. Os principais compostos identificados foram o octacosan-1-ol (antes e após a hidrólise alcalina) e docosan-1-ol e octacosan-1-ol após a hidrólise.

Finalmente, vários compostos detectados pelas análises por CG-EM, antes e após a hidrólise alcalina, não foram identificados, e seus perfis de fragmentação confirmaram que eles não pertencem às principais famílias lipofílicas estudadas neste trabalho. A identificação deles será alvo de estudos futuros.

5.4. PCA

5.4.1. PCA dos extratos de madeira após a hidrólise

Pode-se observar, na Figura 5.5 (p. 100), que a PC1 explicou 99,42% do total da variância, e mostrou que o β -sitosterol (55) foi o composto responsável pela separação dos extratos de madeira com 20 dias de estocagem (**AH20**) dos outros extratos. Entretanto, com 40 dias após corte (**AH40**), o composto 13 (ácido 3,4,5-triidroxibenzóico) foi o que mais influenciou no distanciamento desse extrato dos demais, apresentando um expressivo aumento (mais de quatro vezes) em relação à quantidade inicial (Tabela 5.2, p. 95), o qual é mostrado pela PC2 (0,42% de variância) e separa as amostras contendo baixos conteúdos de β -sitosterol (55) localizadas com valor positivo no gráfico da Figura 5.5 (p. 100). Isto pode ser justificado considerando que o ácido 3,4,5-triidroxibenzóico é derivado da degradação da extrativos através da própria água da madeira ou enzimas, pois todo o experimento foi realizado na ausência de ataques de microorganismos. O monitoramento durante 180 dias não revelou nenhum sinal de ataque de fungos

O β -sitosterol (55) apresentou, nesse tempo, uma queda de 67% de sua quantidade inicial. O composto 13 (ácido 3,4,5-triidroxibenzóico), por ser muito polar, devido à presença dos três grupos hidroxilas, é retido na fase aquosa durante a hidrólise alcalina, por isso não se observa a influência desse composto nos extratos após hidrólise.

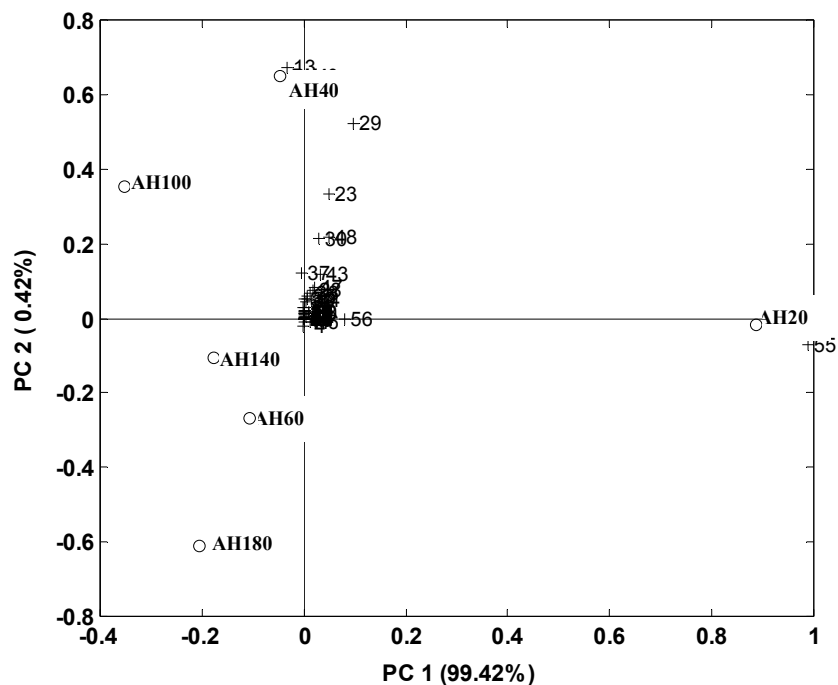


Figura 5.5 - Escores normalizados (o) e pesos (+) do tempo de estocagem como função da composição química dos extrativos antes da hidrólise. (AH20, AH40, AH60, AH100, AH140 e AH180 são tempos de estocagem da madeira, AH: antes da hidrólise). Os números correspondem aos compostos listados na Tabela 5.2 (p. 95).

5.4.2. PCA dos extratos de madeira após a hidrólise

Observa-se, na Figura 5.6 (p. 101), que a PC1 (explicou 98,47% da variância total) mostrou que o composto 55 (β -sitosterol) é responsável pelo expressivo distanciamento dos extratos obtidos da madeira após 20 dias de estocagem (DH20) dos outros extratos. Isso pode ser explicado pela quantidade significativa desse composto presente aos 20 dias de estocagem (4.100 mg kg^{-1}). Entretanto, aos 40, dias após corte (DH40), observa-se que o composto 29 (ácido octadec-9-enóico) teve maior influência no distanciamento dos demais. Aos 60 dias de estocagem da madeira, a localização dos extratos obtidos (DH60) nos escores da Figura 5.6 (p. 101) é explicada pela presença de quase todos os compostos. Vale destacar que o comportamento pode ser observado para os tempos de estocagem (DH100), (DH140). Entretanto, o distanciamento do tempo de (DH180) é explicado pelo baixo teor do composto 13.

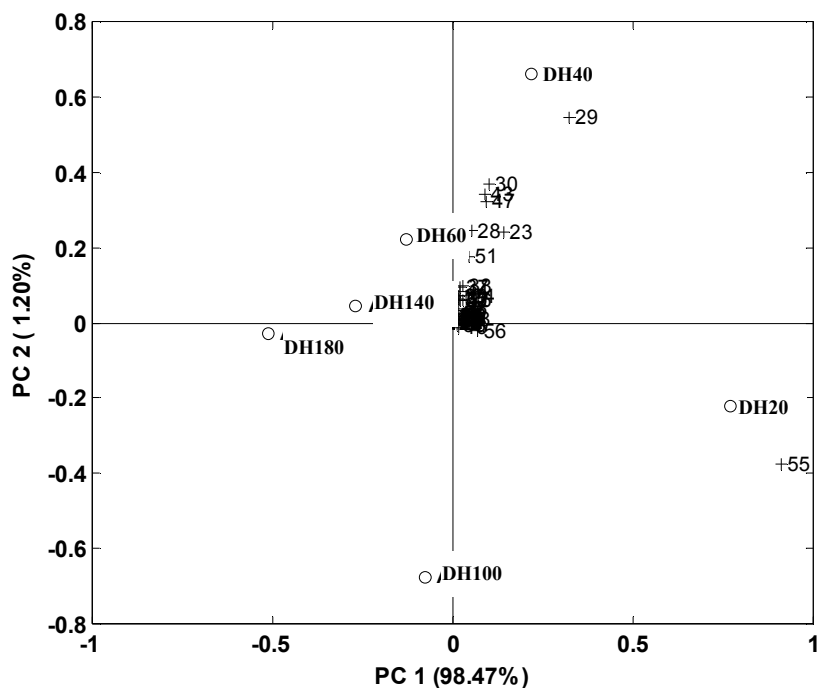


Figura 5.6 - Escores normalizados (o) e pesos (+) do tempo de estocagem como função da composição química de extrativos depois da hidrólise. (DH20, DH40, DH60, DH100, DH140 e DH180 são tempos de estocagem da madeira, DH: depois hidrólise).

Para o tempo de após corte (DH100), verificou-se um pequeno deslocamento explicado por uma inesperada elevação de 6 % (de 2.502 para 2.663 mg kg⁻¹ de madeira seca) do β -sitosterol (55), em relação à quantidade detectada em DH60 (Tabela 5.2, p. 95), como resultado da variância da PC2 (1,20%). Este aumento no teor também foi observado para os outros esteróides presentes nesse extrato (Tabela 5.2, p. 95).

Finalizando, a PCA forneceu informação baseada na classificação não supervisionada, agrupando amostras por similaridade (Wold *et al.*, 1977; Ferreira, 2002).

5.5. CONCLUSÕES

Baseado nas observações feitas nas Figuras 5.3 (p. 92), 5.4 (p. 97), e nas PCAs, pode-se dizer que é recomendável deixar a madeira por um período máximo de dois meses no campo (60 dias), pois acima deste período é economicamente inviável, considerando a menor taxa de secagem. Além disso, durante os 60 dias de estocagem foi que se observou a maior queda de porcentagem no teor de extrativos totais.

Os extrativos lipofílicos das madeiras investigadas nos seis tempos de estocagem são constituídos essencialmente de ácidos graxos (saturados, insaturados e hidroxiácidos) e esteróides. A abundância relativa e a composição química dessas duas classes nos extrativos são responsáveis pela diminuição significativa do teor de extrativos com o tempo de estocagem, tanto na forma livre quanto na esterificada.

Dentre os constituintes dos ácidos graxos, os ácidos de 16 a 18 carbonos foram os que mais influenciaram no decréscimo do teor total de ácidos graxos, enquanto os esteróides (β -sitosterol e β -sitostanol) foram os responsáveis pela diminuição do teor total de esteróides nos extrativos. Os resultados mostraram que o decréscimo dessas substâncias está diretamente relacionado à diminuição do teor de extrativos lipofílicos.

Concluindo, estas variações têm um impacto direto no processamento industrial da madeira, particularmente na deposição do *pitch* durante o branqueamento da polpa, pois alguns dos componentes identificados neste trabalho (hidroxiácidos, ácidos graxos e esteróides) já foram detectados em análise de depósitos de *pitch*.

6 Determinação de Fontes de Impurezas em Polpa de Papel por Pi-CG-EM e PCA

6.1. INTRODUÇÃO

A presença de impurezas em fibras de celulose é a principal causa de perdas econômicas na indústria de papel e celulose, devido à diminuição da qualidade do produto final (Gutiérrez *et al.*, 1999). A origem destas pintas de sujeira está principalmente relacionada a extrativos lipofílicos de madeira, os quais são difíceis de serem removidos durante o processo de polpação e branqueamento. Esses extrativos podem formar depósitos pegajosos em equipamentos do processo industrial, denominados *pitch* (Back e Allen, 2000).

Estes depósitos podem ser constituídos apenas por extrativos lipofílicos ou podem estar associados a sais inorgânicos (principalmente carbonatos de cálcio), aditivos químicos (antiincrustante ou antiespumante) ou polímeros sintéticos. Por isso, alguns materiais poliméricos, como os aditivos, borrachas ou plásticos presentes em diferentes locais da fábrica podem ser encontrados em fibras celulósicas como pintas de impurezas (Back e Allen, 2000, Gutiérrez *et al.*, 2001).

Em geral, os fragmentos de polímeros sintéticos são acumulados em filtros ao longo do processo, entretanto, se as partículas forem muito pequenas, elas não são retidas nestes filtros e podem impregnar as fibras de polpa como impurezas, reduzindo a qualidade do produto final. Os principais polímeros sintéticos encontrados em pintas de impurezas são o poliestireno, poliisopreno, polibutadieno, polietileno, polipropileno e poliamidas (Del Río *et al.*, 1999b).

* Este trabalho foi submetido ao *Journal Analytical Applied Pyrolysis*.

Rotineiramente, essas impurezas são manchas de resinas (ou extrativos de madeira), carvão, borracha (ou matéria polimérica), plástico ou ferro. Esta diferenciação é realizada pelos técnicos da fábrica, apenas observando o aspecto físico da impureza. Entretanto, esta classificação por critérios de análise pessoal pode levar a erros nas interpretações de alguns tipos de pintas de sujeira (Del Río *et al.*, 1999b). Por isso, é necessário o desenvolvimento de métodos para caracterizar precisamente as impurezas para a tomada correta de decisões minimizando prejuízos devido à diminuição da qualidade da polpa (Del Río *et al.*, 2003).

Os polímeros sintéticos são materiais difíceis de serem volatilizados e, portanto, não podem ser analisados pelas técnicas de análise direta, como cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas. Porém, esses métodos podem ser usados se os polímeros forem primeiramente degradados e transformados em componentes que podem ser analisados (Smith, 1997; Tsuge e Ohtani, 2002). A pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG-EM) permite analisar pequenas quantidades de material polimérico, sendo assim uma ferramenta ideal para caracterizar impurezas em polpa e, portanto, distinguir entre *pitch* e diferentes polímeros sintéticos (Hardell, 1993; Sitholé e Allen, 1994; Sitholé, 1995). Vários trabalhos da literatura têm demonstrado o sucesso da Pi-CG-EM na identificação de impurezas em fibras de polpa e papel (González-Vila *et al.*, 1997; Del Río *et al.*, 1999a e b, 2003; Hokoi *et al.*, 2002).

Neste estudo, a Pi-CG-EM foi usada para analisar uma série de amostras de pintas de impurezas coletadas em polpa celulósica branqueada. Vários materiais de referência (como borrachas de diferentes partes da fábrica, fibra celulósica, aditivos) foram também analisados visando encontrar as fontes de impurezas. Finalmente, para estabelecer uma relação dos piogramas dessas amostras, utilizou-se a Análise das Componentes Principais (PCA), que tem importante aplicação em química, assim como na análise de misturas, no reconhecimento de padrões e na seleção de amostras para modelos de calibração.

6.2. MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1. Descrição das amostras

Quarenta e oito pintas de impurezas encontradas em polpa kraft branqueada foram visualmente classificadas, de acordo com o procedimento usual, em três categorias: extrativo lipofílico de madeira (resina), carvão e plástico. Todas as impurezas foram separadas das fibras de celulose com auxílio de microscópio e analisadas por Pi-CG-EM, sem qualquer tratamento prévio.

Da mesma forma, cinco aditivos e 32 materiais poliméricos de diferentes partes da fábrica foram coletados e analisados por Pi-CG-EM e seus pirogramas foram usados como impressões digitais (*fingerprints*) na determinação da fonte de impureza. Extrato lipofílico de madeira de *E. urograndis* e polpa branqueada (isenta de impurezas) também foram analisados por Pi-CG-EM.

6.2.2. Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massa (Pi-CG-EM)

As análises por pirólises foram realizadas com pirolisador do tipo Pyr A-4, a 600°C por 10 segundos. As amostras foram colocadas em cadinho de platina e inseridas em tubo de quartzo de 2 mm x 40 mm. A câmara de pirólise foi mantida a 100°C após a pirólise, e os produtos foram rapidamente transferidos para a coluna capilar pelo arraste promovido pelo gás hélio. O aparelho de pirólise foi acoplado ao cromatógrafo a gás (modelo GCMS-QP 5050A, Shimadzu) com detector de massas (CG-EM). Para a separação dos produtos de pirólise foi empregada uma coluna capilar DB-5HT (5% de difenil e 95% dimetilsiloxano), da marca J & W Scientific®, com 30 metros de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm, espessura do filme de 0,25 μm , e hélio como gás de arraste. As condições de operação do cromatógrafo a gás foram: pressão interna da coluna de 56,7 kPa, razão de split (ou divisão) de 1:100, temperatura do pirolisador 600°C por 10 segundo, temperatura na interface (CG-EM) de 200°C. A temperatura inicial da coluna foi 40°C por 5 min, seguido de um incremento de 5°C/min até atingir 300 °C, sendo mantida constante por 20 min. O espectrômetro de massas foi programado para realizar leituras numa faixa de 40 Da a 600 Da, em intervalos de 0,5 segundo, com energia

de ionização de 70 eV. Os compostos foram identificados comparando-se os espectros de massas com o banco de dados do aparelho (Willey 333.000) e com as amostras de referência.

6.2.3. Aplicação da PCA

Os pirogramas obtidos para as amostras de referência (borrachas, aditivos, extrativos de madeira e polpa celulósica) foram transformados em uma matriz com n objetos (números das amostras, linhas) e 6.080 variáveis (colunas). Os dados foram padronizados e centrados na média e em seguida submetidos à análise da componente principal (PCA) foi obtida usando o *software* PLS-Toolbox (versão 2.1, Engenvektor Research, Inc., USA).

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1. Avaliação da temperatura ideal de pirólise.

A pirólise se caracteriza por analisar o produto de fragmentação de materiais, de modo reprodutível. Para isso, as condições de análise devem ser minuciosamente ajustadas e controladas. Desta forma, a primeira parte deste trabalho foi descobrir a temperatura ideal para se fazer a pirólise das amostras. Destaque maior foi dado às amostras de borrachas que possuem em sua composição polímeros como o politetrafluoreteno. Para isso, foi estudado o processo de fragmentação em várias temperaturas, como é ilustrado na Figura 6.1 (p. 107).

A partir da Figura 6.1 (p. 107), observa-se que em temperaturas abaixo de 550 °C, não ocorre nenhuma fragmentação do polímero. Já em temperaturas acima de 600 °C ocorre a total fragmentação do politetrafluoreteno, originando apenas o monômero (tetrafluoreteno). Foi observado que em temperaturas acima de 700 °C também ocorre fragmentação em apenas um produto, porém este é o 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno, segundo o espectro de massas apresentado por este composto.

Por isso, para a realização dos experimentos optou-se por trabalhar com a temperatura de 600 °C, por representar a menor temperatura em que ocorre a fragmentação do Teflon, sem

ocorrer reações secundárias indesejáveis. Outros trabalhos da literatura têm sido realizados com temperaturas aproximadas (Del Río *et al.*, 2003).

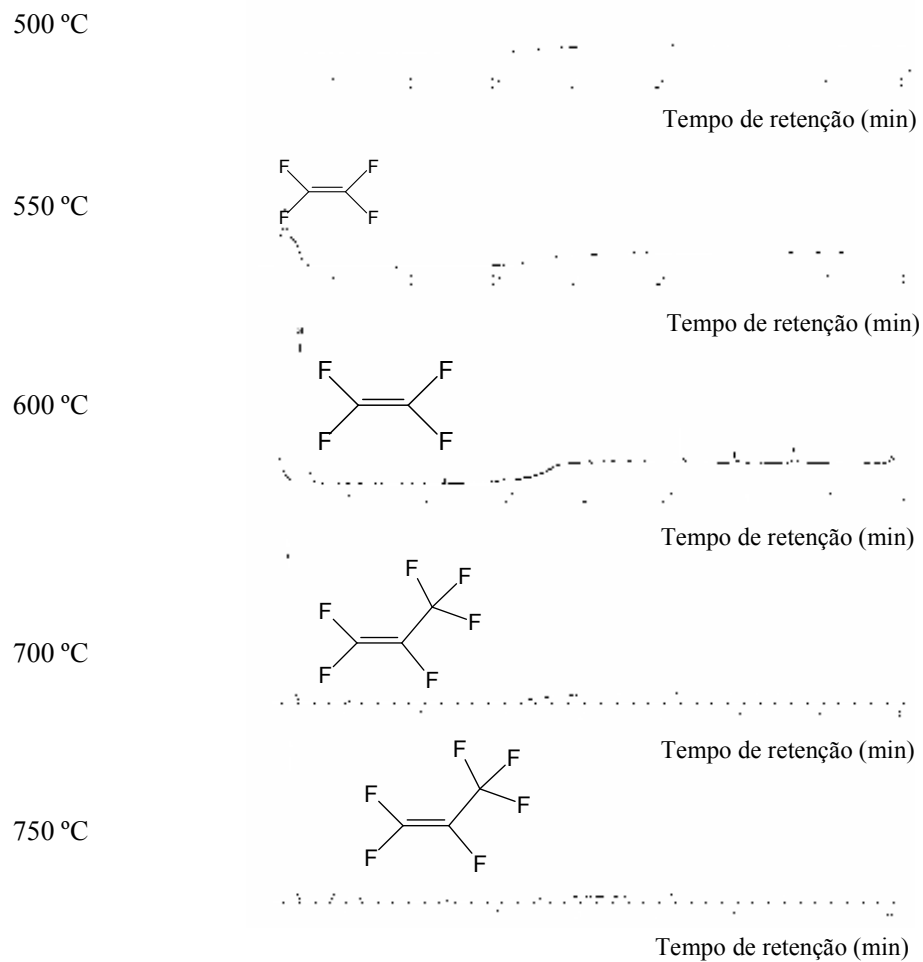


Figura 6.1 – Pirogramas de Teflon em diferentes temperaturas.

6.3.2. Pirólise de materiais de referência

Antes das análises de pintas de impurezas em fibras de polpa celulósicas, foi analisada por Pi-CG-EM uma série de materiais de referência, como extrativos de madeira obtidos em diclorometano, polpa branqueada ECF (Elementar Chlorine Free), aditivos e borrachas utilizadas em diferentes partes da fábrica.

6.3.3. Pirólise de extratos lipofílico de madeira de *E. urograndis*

Como uma das possíveis fontes de impurezas em pintas de polpa pode ser de depósitos de extrativos lipofílicos de madeira, uma amostra de extrativo de *E. urograndis* foi analisada por Pi-CG-EM. O pirograma do extrato em diclorometano do *E. urograndis* é ilustrado na Figura 6.2, e os compostos identificados são mostrados na Tabela 6.1 (p. 109). Os principais compostos identificados foram ácidos graxos, incluindo o ácido tetradecanóico, hexadecanóico, octadeca-9,12-dienóico, octadec-9-enóico, octadecanóico e eicosanóico, assim como hidrocarbonetos e alguns esteróides, de acordo com trabalhos da literatura (González-Vila *et al.*, 1997; Yokoi *et al.*, 2003; Meier *et al.*, 2005).

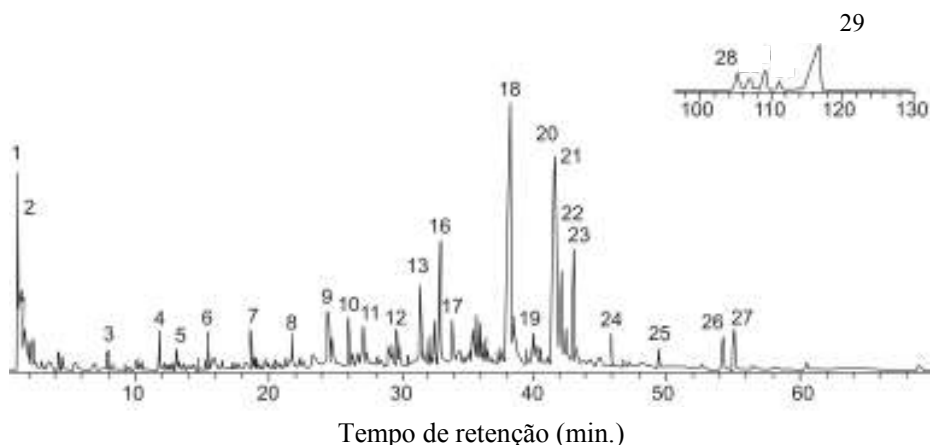


Figura 6.2 - Pirograma do extrato lipofílico da madeira de *E. urograndis*. Os números dos picos se referem aos compostos da Tabela 6.1 (p. 109).

6.3.4. Pirólise de polpa branqueada

Em alguns casos, é extremamente difícil a completa separação das impurezas das fibras de celulose, por isso foi preciso pirólisar uma amostra de polpa (sem impurezas) para distinguir os compostos originários da pirólise de polpa celulósica e da impureza. O pirograma de uma amostra de polpa é mostrado na Figura 6.3 (p. 109) e os compostos identificados são listados na Tabela 6.2 (p. 110). Os principais compostos identificados foram hidroxipropanal e levoglucosan, que estão de acordo com dados da literatura (Del Río *et al.*, 1999b, 2003; Zhuang *et al.*, 2001). Os dados de fragmentação são mostrados na Tabela 6.2 (p. 110).

Tabela 6.1 – Principais constituintes identificados por Pi-CG-EM dos extratos lipofílicos de madeira de *E. urograndis*

Pico	Composto	[M ⁺]	Principais fragmentos (m/z)
1	3-metilbutanal	85 (< 1%)*	41/44/58
2	Penta-1,3-dieno	68	39/53/68
3	Cicloocta-1,3,5,7-tetraeno	104	32/51/78/104
4	Dec-1-eno	140 (< 1%)	41/43/55/70/83/97/140
5	Undec-1-eno	154 (< 1%)	41/43/55/69/83/97/154
6	Dodec-1-eno	168 (< 1%)	41/43/55/69/83/97/168
7	Tridec-1-eno	182 (< 1%)	41/43/55/69/83/97/111/182
8	Tetradec-1-eno	196 (< 1%)	41/43/55/69/83/97/196
9	2-metoxi-4-(2-propenil)fenol	164	55/65/77/91/103/121/131/149/164
10	Pentadec-1-eno	210 (< 1%)	41/43/55/69/83/97/111/210
11	Hexadec-1-eno	224 (< 1%)	41/43/55/69/83/97/111/224
12	4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído	182	181/182
13	Heptadecen-1-eno	238 (< 1%)	41/43/55/69/83/97/111
14	Octadecanal	268	41/43/57/68/82/96
15	2,6,10,14-tetrametilexadec-2-eno	268 (< 1%)	41/43/53/70/111/126
16	Ácido tetradecanóico	228	43/60/73/129/185/228
17	Ácido hexadecanóico	256	43/60/73/129/256
18	Ácido octadeca-9,12-dienóico	280 (< 1%)	55/67/81/95/109/280
19	Ácido octade-9-enóico	282 (< 1%)	41/55/60/69/73/83/97/111/264
20	Ácido heptadecanóico	270	43/55/60/73/129/270
21	Ácido octadecanóico	284	43/55/129/185/284
22	Hexadecanal	240 (< 1%)	41/43/57/68/82/96
23	Heptadecanal	254 (< 1%)	41/43/57/68/82/96
24	Octadecanal	268 (< 1%)	41/43/57/68/82/96
25	5 β -Colest-8-en-24-ol	344 (< 1%)	147/215/328/344
26	Esteróide	Ni**	147/215/257/342
27	Esteróide	Ni	145/213/255/342
28	Esteróide	Ni	135/143/157/197/275
29	Colest-5-en-3 β -ol	396	147/275/288/381/396

* (< 1%) Não detectado o pico do ion molecular; ** Ni – compostos não identificado

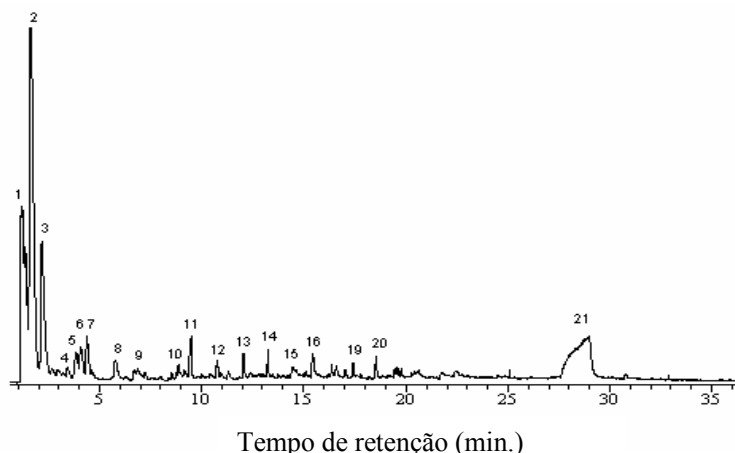


Figura 6.3 – Pirograma da amostra de polpa kraft. Para cada pico, veja a Tabela 6.2 (p. 110).

Tabela 6.2 – Principais constituintes encontrados após a pirólise de polpa Kraft

Pico	Composto	[M ⁺]	Principais Fragmentos (m/z)
1	Hidroxiacetaldeído	76 (<1%)*	31/43/56/58
2	Hidroxipropanal	74 (<1%)	43/57
3	Hidroxipropanona	74	43/74
4	3-hidroxipropanal	74	43/57/73/74
5	Butanodial	72 (<1%)	43/57/58
6	Metilpiruvato	102	57/73/84/102
7	Furfural	96	95/96
8	Hidroxiciclopentenona	84 (<1%)	42/55/69
9	4,5,6-triidro(2H)piran-2-ona	144 (<1%)	54/114
10	(5H)-Furan-2-ona	84	55/84
11	Metilfurfural	110 (<1%)	42/55/69/98
12	Ni	NI	43/55/86/109/110
13	3,5,6-triidro(2H)piran-2-ona	144 (<1%)	58/114
14	2-hidroxi-3-metilciclopent-2-en-1-ona	112	55/69/83/97/112
15	Ni	NI	43/57/85
16	3,4-diidro-5-metilfuran-2-ona	130 (<1%)	44/57
17	Hidroximetilfurfural	126	68/96/126
18	Diidroxipiran-1-ona	128 (<1%)	56/84/114
19	Ni	NI	56/70/100/128
20	2,3-diidro-5-metilfuran-3-ona	130 (<1%)	44/57
21	Levoglucosan	162 (<1%)	60/73/89/98

* Ni - Composto não identificado; (< 1%) Não detectado o pico do ion molecular;

6.3.5. Pirólise de amostras poliméricas coletadas em diferentes partes da fábrica

Uma série de 32 borrachas de referência (R01-R32) foi coletada em diferentes locais ao longo da fábrica. Estas amostras foram analisadas por Pi-CG-EM de maneira semelhante à realizada com a polpa e os extrativos. Os resultados mostraram que as borrachas analisadas são basicamente compostas de politetrafluoreteno, polibutadieno e poliisopreno. A Tabela 6.3 (p. 111) lista os principais compostos identificados neste estudo.

Os pirogramas das borrachas de referência foram usados como impressões digitais para a identificação das impurezas que aparecem em polpas, visando encontrar as fontes em diferentes locais da fábrica.

As amostras de borracha foram submetidas a cinco estágios de branqueamento, para verificar se sofreriam alguma modificação com o processo industrial. Entretanto, os pirogramas obtidos para essas borrachas foram iguais aos daqueles das amostras sem tratamento, indicando

que a borracha não sofre alteração com as condições industriais (p. 126 e 127). Por isso, neste estudo foram usadas somente as borrachas sem qualquer processamento.

Tabela 6.3 – Principais compostos identificados nas análises por Pi-CG-EM das borrachas de referência coletadas em diferentes partes da fábrica * ni – não identificado

Borrachas	Composição química
1	Tetrafluoreto / hexametilciclotrisiloxano / octametiltetracilosiloxano
2	Tetrafluoreto
3	Tetrafluoreto
4	*Composto ni (m/z 55/56) / composto ni (m/z 57/98/126/127/183)
5	Tetrafluoreto
6	Tetrafluoreto / composto ni (m/z 115/128/149/165/195)
7	Tetrafluoreto
8	Butadieno / isopreno
9	Tetrafluoreto
10	Tetrafluoreto / hexametilciclotrisiloxano / octametiltetracilosiloxano
11	Tetrafluoreto
12	Composto ni (m/z 54/69/166/212/230) / composto ni (m/z 78/90/185/218) / Composto ni (m/z 68/96/118/136/236)
13	Butadieno / isopreno
14	Butadieno / isopreno
15	Butadieno / isopreno / composto ni (m/z 59/95/156)
16	Tetrafluoreto
17	Tetrafluoreto/ hexametilciclotrisiloxano
18	Éter dietético/ 3-metilenoheptano/ 2-etilexan-1-ol
19	Tetrafluoreto/ hexametilciclotrisiloxano/ octametiltetracilosiloxano
20	Tetrafluoreto
21	Tetrafluoreto
22	Tetrafluoreto
23	Tetrafluoreto
24	3-Metilenoheptano / 2-etilexan-1-ol / composto ni (m/z 56/69)
25	Butadieno / isopreno
26	Isopreno
27	Composto ni (m/z 58/115/173/208)/ composto ni (m/z 58/109/139)
28	Butadieno / isopreno
29	Butadieno / isopreno
30	Butadieno / isopreno
31	Butadieno / isopreno
32	Tetrafluoreto

6.3.6. Pirólise de amostras de aditivos utilizados pela fábrica de polpa de celulose e papel

No processo de extração da polpa de celulose, são utilizados alguns aditivos químicos com o objetivo de minimizar depósitos de algumas substâncias (antiincrustantes) e diminuir a formação de espumas (antiespumantes). A formulação química desses produtos, em geral, apresenta compostos poliméricos e lipofílicos. Dessa forma, foram pirolisadas cinco amostras de aditivos que estão representados na Figura 6.4 (p. 112). Os produtos de pirólise identificados

estão descritos na Tabela 6.4. Os principais constituintes encontrados após a pirólise desses produtos são o ácido hexadecanóico, octadecanoato de metila, hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano e ácido octadecanóico.

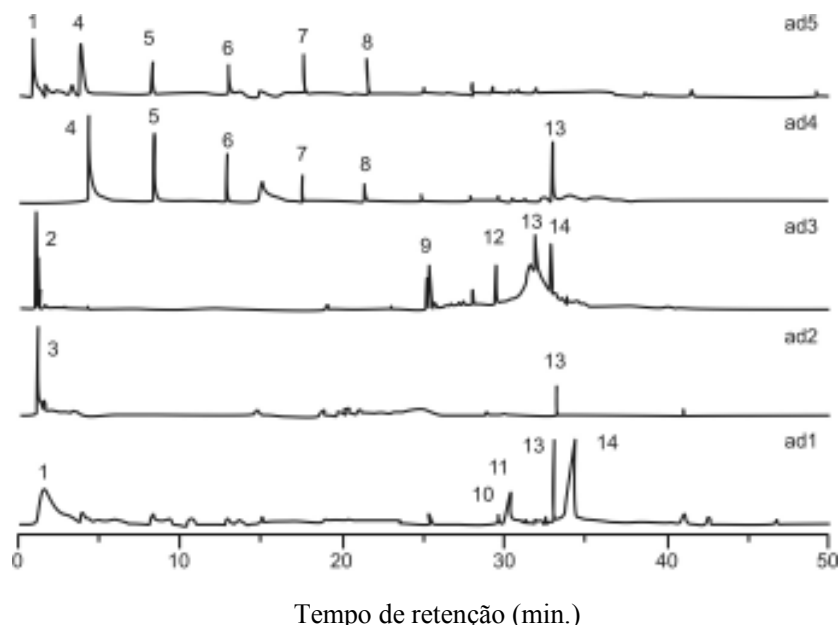


Figura 6.4 - Pirogramas de aditivos usados pela fábrica. Os aditivos ad1, ad2, ad3 ad4 e ad5 correspondem às amostras 33, 34, 35, 36 e 37 (Tabela 6.5, p. 115), respectivamente, no PCA. (Figura 6.12, p. 122)

Tabela 6.4 – Principais compostos obtidos pela análise por Pi-CG-EM dos aditivos utilizados na fábrica. Os aditivos ad1, ad2, ad3 ad4 e ad5 correspondem às amostras 33, 34, 35, 36 e 37, respectivamente, no PCA (Figura 6.12, p. 122)

Nº	Composto	[M ⁺]	Principais fragmentos (m/z)	Origem
1	Ni	Ni	41/44	Ad1 Ad5
2	Dióxido de carbono	44	44	Ad 3
3	Ni	NI	44/58	Ad 2
4	Hexametilciclotrisiloxano	222 (<1%)	96/207/207	Ad 4 Ad 5
5	Octametilciclotetrasiloxano	296 (<1%)	73/133/281	Ad 4 Ad 5
6	Decametilciclopentasiloxano	370 (<1%)	73/267	Ad 4 Ad 5
7	Hexametilcicloexasiloxano	444 (<1%)	73/341	Ad 4 Ad 5
8	Ni	Ni	73/147/281/327	Ad 4 Ad 5
9	Ni	Ni	156/253/327/343	Ad3
10	Pentadecanoato de metila	256 (<1%)	43/55/74/87/143/256	Ad 1
11	Ácido hexadecanóico	256	43/60/73/83/129/256	Ad 1
12	Ni	Ni	73/135/197	Ad 3
13	Octadecanoato de metila	298 (<1%)	43/55/73/83/129/284	Ad 1 Ad 4 Ad 5
14	Ácido octadecanóico	284	43/60/73/129/284	Ad 1 Ad 3

Ni: composto não-identificado; (< 1%) Não detectado o pico do ion molecular;

6.3.7. Caracterização de manchas de impurezas em polpa celulósica

Quarenta e oito amostras de manchas de impurezas encontradas em fibras de polpas foram analisadas por Pi-CG-EM. A Figura 6.5 ilustra uma pinta aderida em fibra celulósica.



Figura 6.5 – Polpa celulósica com pinta de impureza

De acordo com as características físicas, as manchas de impurezas foram classificadas por verificação visual em três categorias, denominada de manchas de carvão, manchas de resinas e manchas de plástico. Esta classificação é imprecisa, e uma caracterização detalhada dos constituintes químicos dessas impurezas é muito importante, pois pode prevenir prejuízos devido à classificação errada. Desta forma, antes das análises por Pi-CG-EM, as pintas de carvão e resina foram analisadas utilizando-se o aparelho microscópio estereoscópio. Observou-se que algumas manchas classificadas como pintas de carvão apresentaram aspecto oleoso, e nesse caso são classificadas como impurezas de resinas (ou extrativos de madeira). Estas manchas podem ter uma coloração clara ou escura, o que aumenta a possibilidade de erros, uma vez que os técnicos fazem a classificação sem o auxílio de aparelhos. A Figura 6.6 (p. 114) ilustra quatro exemplos de pirogramas representativos das manchas de impurezas. Os principais constituintes identificados são descritos na Tabela 6.5 (p. 115).

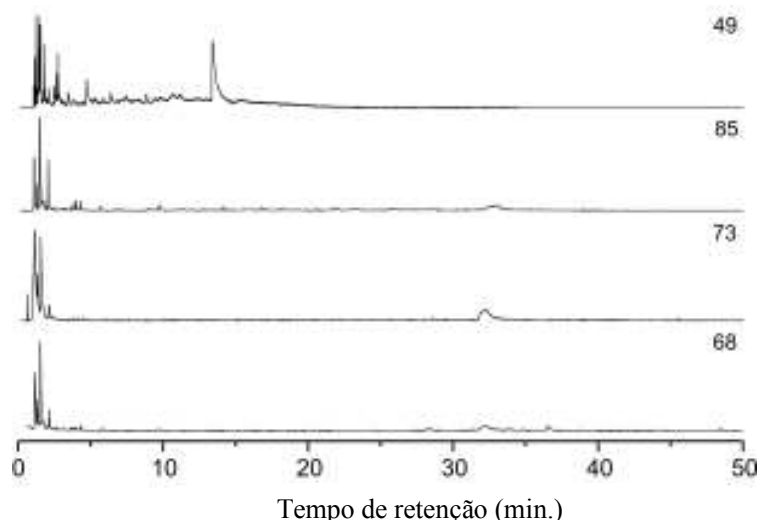


Figura 6.6 – Pirogramas de quatro manchas de impurezas em polpa celulósica (Tabela 6.5, p. 115).

Tabela 6.5 – Resultados das análises por Pi-CG-EM de impurezas em polpa, previamente classificadas visualmente como possíveis manchas de carvão ou resina

Tipo	Linha de Produção	Amostras	Compostos
Carvão	L1	38	(5H)-Furan-2-ona/composto ni (<i>m/z</i> 60/74/86)/composto ni (<i>m/z</i> 58/69/84/96)
		39	Composto ni (<i>m/z</i> 60/74/86)
		40	Composto ni (<i>m/z</i> 60/74/86)
		41	Tetrafluoreteno/composto ni (<i>m/z</i> 60/74/86)
		42	Composto ni (<i>m/z</i> 60/70/86)/levoglucosan
		43	Composto ni (<i>m/z</i> 60/70/86)/levoglucosan
		44	Composto ni (<i>m/z</i> 60/70/86)/levoglucosan
		45	Composto ni (<i>m/z</i> 60/70/86)
		46	Composto ni (<i>m/z</i> 60/70/86)/levoglucosan
		47	Levoglucosan
	48	Levoglucosan	
	49	Levoglucosan	
	50	Levoglucosan	
	L2	51	Levoglucosan
		52	Isopreno/dímero do isopreno
		53	Hidroxiopropanona
		54	Tetrafluoreteno
		55	Tetrafluoreteno
56		Levoglucosan	
57		Levoglucosan	
58		Isopreno/hidroxiopropanona	
Resinas	L1	59	Ácidos graxos/tetrafluoreteno/hidrocarboneto
		60	Tetrafluoreteno/levoglucosan
		61	Tetrafluoreteno/levoglucosan
		62	Tetrafluoreteno/levoglucosan
		63	Tetrafluoreteno/levoglucosan
		64	Tetrafluoreteno
		65	Ácidos graxos/hidroxiacetaldeído/levoglucosan
		66	Hidroxiacetaldeído/levoglucosan
		67	Ácidos graxos/hidroxiacetaldeído/levoglucosan
		68	Hidroxiacetaldeído/levoglucosan
	69	Hidroxiacetaldeído/levoglucosan	
	70	Ácidos graxos/hidroxiacetaldeído/levoglucosan	
	71	Ácidos graxos/hidroxiacetaldeído/levoglucosan	
	72	Hidroxiacetaldeído/levoglucosan	
	73	Hidroxiacetaldeído/levoglucosan	
	74	Hidroxiacetaldeído/levoglucosan	
	75	Butanodial/levoglucosan	
76	Butanodial/levoglucosan		
77	Ácidos graxos/levoglucosan/hidrocarboneto		
L2	78	Tetrafluoreteno/(5H)-furan-2-ono	
	79	Ácidos graxos/tetrafluoreteno/hidrocarboneto	
	80	Tetrafluoreteno/composto ni (<i>m/z</i> 60/70/86)	
	81	Tetrafluoreteno/composto ni (<i>m/z</i> 60/70/86)	
	82	Tetrafluoreteno/composto ni (<i>m/z</i> 60/70/86)/levoglucosan	
	83	Tetrafluoreteno/hidroxiopropanona/ composto ni (<i>m/z</i> 60/70/86)/composto ni (<i>m/z</i> 56/68/72)	
	84	Tetrafluoreteno/composto ni (<i>m/z</i> 60/70/86)/composto ni (<i>m/z</i> 56/68/72)	
	85	Butanodial/levoglucosan	

Realizada a caracterização química das possíveis fontes de contaminação, foram selecionadas, aleatoriamente, 48 amostras de pintas em polpas classificadas como pintas de resinas ou de carvão (Tabela 6.5, p. 115). A fábrica de fibras de polpa trabalha com duas linhas de produção: Linha 1 (L1) e Linha 2 (L2).

Das 21 amostras classificadas visualmente como manchas de carvão, cinco apresentaram contaminação por borrachas, representado 23,8% de erros na classificação deste tipo de amostras, o que, numa empresa de grande porte, pode gerar muitos prejuízos; das 27 amostras classificadas como resina, 13 amostras (59-64 e 78-85 da Tabela 6.5, p. 115) apresentaram contaminação por borrachas, representando 48% das amostras; somente sete amostras (59, 65, 67, 70, 71, 77 e 79) apresentaram contaminação por ácidos graxos (26 % do total), e nove destas amostras (66, 68, 69, 72-76 e 85) apresentaram contaminação por carvão (representando 33,3% do total). Esses resultados mostraram que a classificação visual pode gerar conclusões equivocadas em relação às amostras classificadas como resina (ou extrativos de madeira).

As amostras de impurezas 59 a 64 e 78 a 84 mostraram contaminação por Teflon (Tabela 6.5, p. 115). O Teflon foi o principal polímero nas borrachas de referência R01- R03, R05- R07, R09-R11, R16, R17, R19-R23 e R32, indicando que essas borrachas são possíveis fontes potenciais de contaminação em polpa celulósica.

Três amostras classificadas como pintas de carvão (41, 54 e 55) também mostraram contaminação por este polímero, sugerindo uma deficiência no método empregado pela fábrica na caracterização de impurezas. Isto é reforçado pelo fato de as amostras de impurezas 52 e 58 apresentarem o monômero do isopreno em sua constituição, e a amostra 52, o dímero do isopreno (Tabela 6.5, p. 115). As possíveis fontes de contaminação são as borrachas R08, R13- R15, R25, R26 e R28-R31, com isopreno em sua composição.

Das amostras classificadas como resinas, somente seis manchas de impurezas (59, 65, 70, 71, 77 e 79) apresentaram ácidos graxos saturados e insaturados, como ácido octadecanóico, ácido octadeca-9,12-dienóico e hidrocarbonetos de cadeia longa. Considerando que o conteúdo

de extrativo residual em fibras de polpa não foi detectado nas análises da polpa, uma possível fonte de contaminação pode ser os extrativos de madeira. Embora a presença de ácidos graxos e ésteres tenha sido também verificada nos aditivos usados na fábrica, um fato interessante foi a ausência de esteróides nas análises de amostras de impurezas.

Ácido hexadecanóico e octadecanoato de metila, presentes nos extratos de madeira, foram detectados nas amostras analisadas (59, 65, 70, 77 e 79). A Figura 6.7 mostra o pirograma da polpa com mancha classificada como contaminação por resina ou extrativo de madeira.

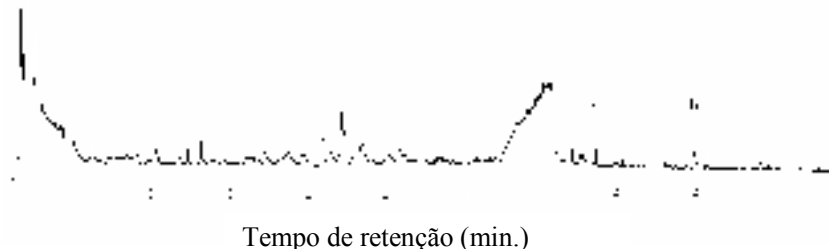


Figura 6.7 – Pirograma da polpa com mancha (**a** – ácido hexadecanóico e **b** – octadecanoato de metila)

Uma rápida interpretação dessas amostras podem ser realizada por PCA, que é capaz de agrupar amostras de impurezas pela similaridade de seus pirogramas, sem a necessidade da interpretação da composição química.

6.3.8. PCA

6.3.8.1 PCA das amostras de impurezas

Todas as pintas em polpa celulósica foram pirolisadas e o pirograma obtido foi interpretado. Essas pintas foram classificadas por inspeção visual como impurezas decorrentes de resinas (ou material lipofílico) e manchas de carvão. Entretanto, a presença de polímeros sintéticos como politetrafluoreteno (Teflon) e poliisopreno foi detectada pela análise dos pirogramas, principalmente nas amostras 60, 61, 62, 63 e 64 (Tabela 6.5, p. 115). Foi possível

comparar alguns pirogramas e verificar visualmente as diferenças entre eles (Figura 6.8), isto é evidente no agrupamento das amostras por PCA (Figura 6.9, p. 119).

A análise da Figura 6.9 (p. 119) mostra que dentre as amostras de pintas da linha de produção 1 (59-67, p. 115), as pintas que contêm tetrafluoreteno (59-64, p. 115) estão agrupadas no quadrante D. As amostras 65-67 (sem tetrafluoreteno, p. 115) estão localizadas nos quadrantes A e C. Neste caso, para as amostras de pintas, a PCA considerou as cinco primeiras componentes principais (PC's), que foram encontradas para explorar 74,37; 18,95; 5,20; 0,85; e 0,43% da variância, respectivamente. Assim, essas cinco componentes explicaram 99,8 % da variância total, em que as três primeiras componentes acumularam 98,52% da variância total descrita, e as duas primeiras componentes explicaram para 93,32%. Nitidamente, a PC1 explicou 74,37% da variância, diferenciando as amostras contendo tetrafluoreteno e poliisopreno das demais. O agrupamento pode ser explicado pela diferença dos pirogramas das amostras de pintas dos quadrantes A, C e D (Figura 6.8). Esta ferramenta analítica permitiu agrupar espectros de contaminações similares pela análise das PC's, não sendo necessária a identificação de todos os compostos das amostras, acelerando o processo.

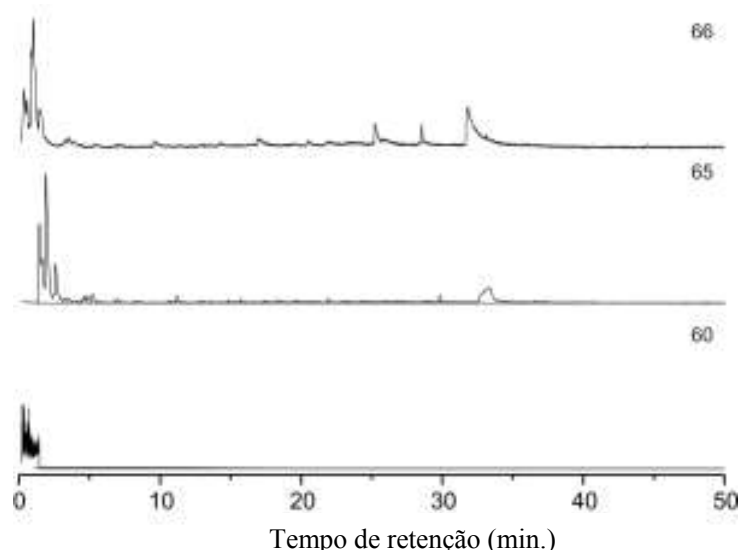


Figura 6.8 - Pirogramas das amostras 60 (quadrante D), 65 (quadrante A) e 66 (quadrante C) (Tabela 6.5, p. 115).

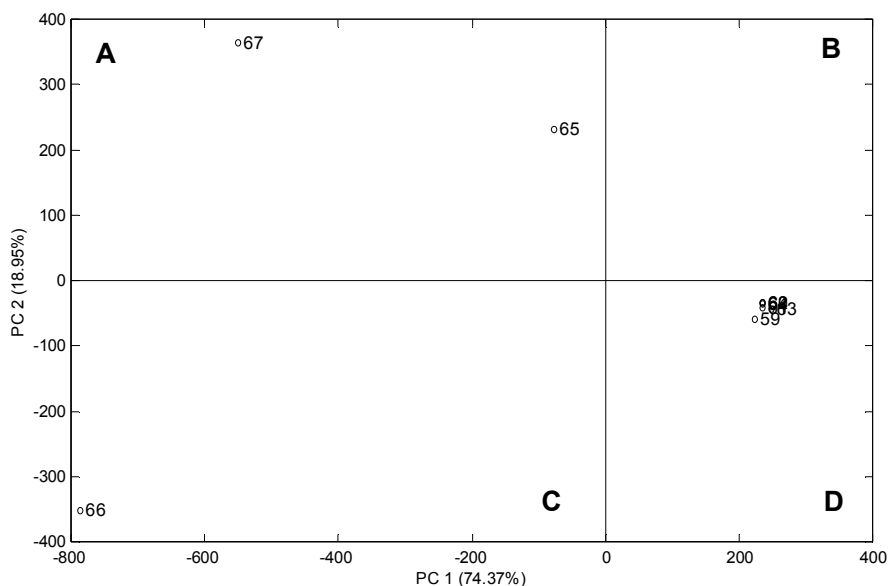


Figura 6.9 - Escores das amostras de pintas em polpa classificadas como resinas, da linha de produção 1. Os números das amostras correspondem aos dados da Tabela 6.5 (p. 115).

A Figura 6.10 (p. 120) apresenta resultados do experimento similar que foi realizado para as pintas de impurezas da linha de produção 2 da fábrica de polpa celulósica. A amostra 85 (p. 115) foi diferenciada das demais pela PC1, que explicou 92,81% da variância total devido à presença do tetrafluoreteno nas amostras 78-84, e sua ausência na amostra 85. Dentre as amostras que apresentam o tetrafluoreteno, destaca-se a amostra 79 (p. 115), que se apresenta mais distante das demais devido à ausência do composto não identificado (m/z 60/70/86) e à presença de ácidos graxos (Tabela 6.5, p. 115). As amostras do quadrante B da Figura 6.10 (p. 120) foram agrupadas devido à presença do tetrafluoreteno, composto com m/z 60/70/86, e no caso das amostras 83 e 84 (p. 115), além desses, a presença do composto com m/z 56/68/72. Entretanto, apesar da amostra 82 (p. 115) apresentar o tetrafluoreteno e o composto com m/z 60/70/86, não foi agrupado neste quadrante por conter em sua composição o levoglucosan (principal componente no pirograma da polpa). Nesse caso, a PCA considerou as cinco primeiras componentes principais 92,81; 5,32; 1,26; 0,34 e 0,20%, que acumularam 99,93% da variância total.

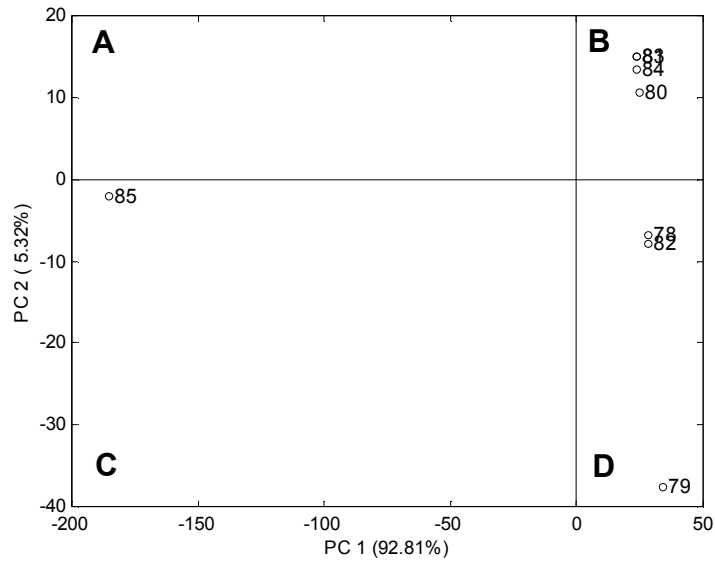


Figura 6.10 - Escores das amostras de pintas em polpa classificadas como resinas, da linha de produção 2. Os números das amostras correspondem aos dados da Tabela 6.5 (p. 115).

Os escores da Figuras 6.9 (p. 119) e 6.10 mostraram que, tanto para as amostras da linha de produção 1 quanto para a linha de produção 2, o agrupamento foi eficiente, sugerindo uma alternativa diferenciada e simples na identificação de amostras de impurezas em polpa.

6.3.8.2. PCA das amostras com e sem tetrafluoreteno

Para avaliar a eficiência desse agrupamento, selecionaram-se três amostras de pintas de carvão 41, 54 e 55 que possuem Teflon em sua composição (Tabela 6.5, p. 115). A PCA resultou nas cinco primeiras componentes principais, explicando 85,85; 11,57; 1,19; 0,89 e 0,35% do total de variância, respectivamente. Essas cinco componentes acumularam 99,85% da variância total, e as duas primeiras componentes acumularam 97,42% da variância total descrita. Todas as amostras (com tetrafluoreteno) foram agrupadas no quadrante D da Figura 6.11 (p. 121), de acordo com a presença do tetrafluoreteno. Foi detectada também a presença do levoglucosan em algumas amostras. Assim, devido à dificuldade de separar a impureza, em alguns casos uma pequena quantidade de polpa é pirolisada com a amostra.

Por isso, selecionou-se a amostra 45 (p. 115), isenta do levoglucosan, para verificar se este composto também influencia no agrupamento das amostras do quadrante D da Figura 6.11. Observou-se que esta amostra (45) aparece no quadrante B (Figura 6.11), porém na mesma região separada pela PC1.

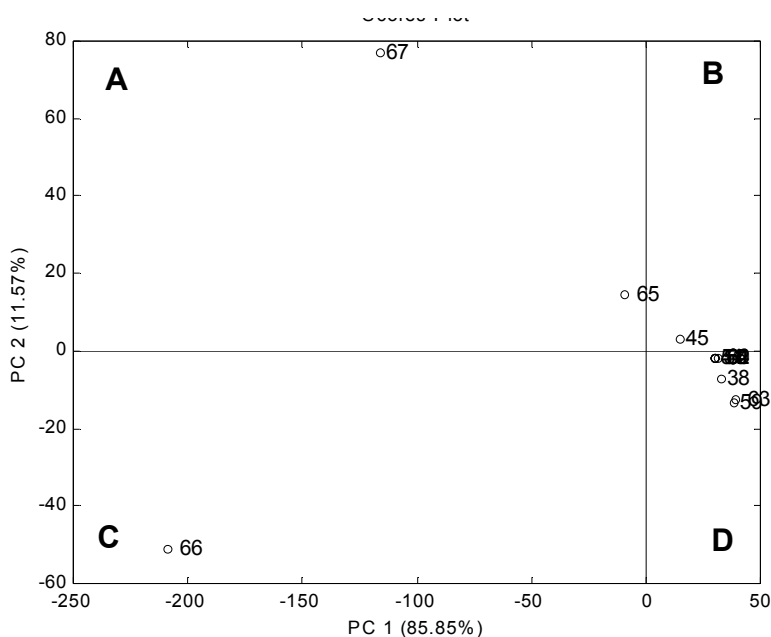


Figura 6.11 - Escores das amostras de pintas em polpa classificadas como resinas e carvão, com e sem tetrafluoreteno e levoglucosan, da linha de produção 1 e 2. Os números das amostras correspondem aos da Tabela 6.5 (p. 115).

Na Figura 6.11, a amostra 45 está localizada na área de ausência do levoglucosan e presença do tetrafluoreteno, devido à separação feita pela PC1 (85,85%). Entretanto, o fato dessa amostra estar localizada separadamente no quadrante B sugere que sua composição química é diferente das outras do mesmo quadrante D, confirmando, então, a ausência do tetrafluoreteno, como mostrado na Tabela 6.5 (p. 115).

Na Figura 6.11 a amostra 38 (p. 115), apesar de não conter tetrafluoreteno, apresenta-se agrupada às amostras que contêm tetrafluoreteno e estão agrupadas no quadrante D, devido à semelhança dos pirogramas obtidos para esta amostra e os de outras deste quadrante, sugerindo uma limitação desta técnica (Tabela 6.5, p. 115).

6.3.8.3. PCA das amostras de aditivos de pintas em polpa.

Os aditivos são produtos acrescentados durante o processo de produção de polpa celulósica, entretanto alguns constituintes desses aditivos podem permanecer na polpa final. A PCA para essas amostras representadas na Figura 6.12, foi realizada para verificar a relação entre as amostras de aditivos utilizados na fábrica (33-37, p.115) e as amostras de pintas de resinas com Teflon (59-64, p. 115), pintas de carvão com Teflon (41, 54 e 55) e amostras de resinas sem Teflon (38 e 45, p. 115).

Essa PCA incluiu as cinco primeiras componentes principais, que acumularam 43,47; 24,24; 12,22; 9,76 e 4,97% do total de variância, respectivamente. Estas cinco componentes explicaram 94,66% da variância total; as três primeiras acumularam 79,93% da variância total, enquanto as duas primeiras explicaram 67,71%.

As amostras de pintas foram separadas das amostras de aditivos pela PC1 (43,47% de variância), mostrando a diferença na composição química entre essas duas classes de amostras (Tabelas 6.4 (p. 112) e 6.5 (p. 115)). A amostra 45 foi separada das outras amostras do quadrante D, devido à ausência de tetrafluoreteno (Figura 6.12).

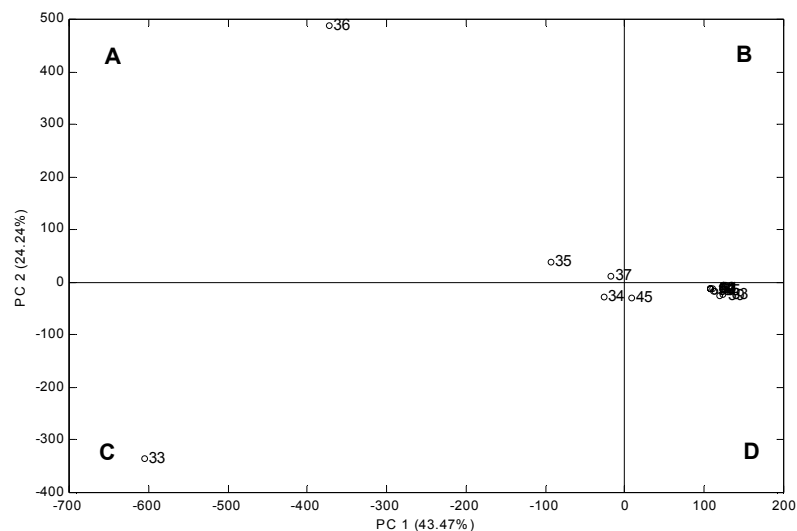


Figura 6.12 - Escores das amostras de pintas em polpa e aditivos utilizados na fábrica. Os números das amostras correspondem aos da Tabela 6.5 (p. 115).

Outros métodos espectroscópicos como infravermelho (IV) são também usados pelos técnicos da fábrica, entretanto pouca informação química é obtida com esta técnica. Já a Ressonância Magnética Nuclear de sólido (CP-MAS) fornece mais informações, porém é uma técnica mais lenta além de ser de alto custo (González-Vila *et al.*, 1997; Sjöström e Alen, 1998). Por isso, a Pi-CG-EM apresenta-se como principal vantagem a possibilidade de analisar amostras sólidas insolúveis (em todos os solventes) sem qualquer tratamento prévio e com grande precisão.

6.4. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostraram que a Pi-CG-EM-PCA pode ser usada para uma rápida caracterização qualitativa de amostras de impurezas em polpa celulósica, possibilitando identificar, a presença de constituintes poliméricos, como tetrafluoreteno, isopreno e levoglucosan.

As amostras de aditivos não estão relacionadas com as amostras de pintas. Entretanto, em sete amostras de impurezas (59, 65, 67, 70, 71, 77 e 79, Tabela 6.5 (p. 115)) foi detectada a presença de ácidos graxos também encontrados em extratos lipofílicos de madeira.

Os resultados mostraram que as borrachas contendo Teflon foram as principais responsáveis por várias amostras de pintas em polpa. Além disso, a Pi-CG-EM-PCA mostrou-se eficiente na análise e no agrupamento de amostras contendo tetrafluoreteno, não sendo necessária a completa identificação química.

Esse procedimento pode ser muito útil para uma confirmação da composição química das manchas em polpa celulósica, complementando a inspeção visual adotada na empresa.

É importante mencionar que o tetrafluoreteno ainda não tinha sido citado como contaminante de fibra de celulose.

7 Comparação entre Pi-CG-EM e Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Pintas de Impurezas em Polpa Celulósica e Borrachas*

7.1. INTRODUÇÃO

Durante a fabricação da polpa e do papel, a polpa de celulose entra em contato com vários materiais poliméricos que podem impregnar as fibras celulósicas, em decorrência do desgaste de alguns equipamentos que utilizam material de polimérico para vedação, ocasionando as pintas de impurezas em polpas (Del Río *et al.*, 2003). Devido ao rigor dos mercados consumidores, estas imperfeições representam um grave problema, pois são responsáveis pela desvalorização e desclassificação de polpas, gerando uma queda na produção, implicando grandes prejuízos para os fabricantes (Back e Allen, 2000).

Atualmente, estes contaminantes têm sido alvo de vários estudos, visando conhecer a origem dessas impurezas (González-Vila, 1997; Del Río *et al.*, 1999a, b, 2003; Cruz *et al.*, 2006; Silvério *et al.*, 2007). A espectroscopia no infravermelho (IV) tem sido a principal ferramenta de investigação da composição química dessas pintas utilizada pelos fabricantes de papel e celulose (Dunlop-Jones e Allen, 1988; Sweeney, 1989; Sjöström e Alen, 1998). Esta técnica, apesar de muito útil em análises de rotina, como é empregada nas empresas de papel e celulose, apresenta algumas limitações na identificação de impurezas em polpa celulósica. A metodologia se baseia em comparar espectros no infravermelho de amostras desconhecidas com os de padrões conhecidos, obtidos nas mesmas condições. Entretanto, o procedimento nem sempre é eficaz, pois devido às próprias limitações da técnica, muitos espectros no IV das pintas na polpa apresentam grandes semelhanças com os de diferentes materiais poliméricos, gerando incerteza nas análises.

* Este trabalho será submetido a *Analytica Chimica Acta*.

A pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Pi-CG-EM) surge como uma alternativa de análise muito utilizada no estudo de amostras poliméricas, como verificado nos trabalhos de Burns e Doolan (2005a,b), que usaram Pi-CG-EM para distinguir amostras de pinturas automotivas indistinguíveis por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV). Os resultados obtidos por Pi-CG-EM mostraram-se mais informativos, sendo possível diferenciar tipos de pinturas que apresentavam espectros no infravermelho muito semelhantes.

Neste trabalho, o processo também se fundamenta em confrontar os pirogramas das impurezas com os dos materiais de referência, obtidos nas mesmas condições de análise. Mas a principal vantagem da pirólise analítica é a possibilidade de se confirmarem os resultados pela espectrometria de massas (Burns e Doolan, 2005a,b).

Esta técnica destaca-se também devido à possibilidade de analisar amostras muito pequenas (aproximadamente 100 μg), sem qualquer necessidade de preparação prévia, em um período curto de análise, em geral uma hora (Hardell 1993; Ishida *et al.*, 19994; Smith, 1997). Além disso, é uma técnica ideal para análise de amostras insolúveis. Para essa classe de amostras tem-se um número limitado de técnicas de análise (Tsuge e Ohtani, 2002).

Diante disso e da necessidade de métodos de análise mais seguros, que levem à identificação da origem desses problemas com mais precisão e exatidão, neste trabalho compararam-se os dados obtidos pela Pi-CG-EM com os resultados extraídos pela espectroscopia no infravermelho, nas análises das pintas de polpa celulósica e das borrachas utilizadas no processo.

7.2. MATERIAIS E MÉTODOS

7.2.1. Descrição das Amostras

Três impurezas coletadas na fábrica foram separadas das fibras de celulose e analisadas por espectroscopia no infravermelho. Os espectros no IV obtidos foram comparados com os de diversas borrachas de várias partes da fábrica, classificadas pelos técnicos de acordo com o procedimento usual para impurezas poliméricas. Todas as impurezas foram separadas das fibras

de celulose e analisadas por IV e por Pi-CG-EM. Diversas borrachas de diferentes partes da fábrica foram coletadas para essas análises, e seus pirogramas foram usados como padrões (*fingerprint*). Todas as impurezas foram separadas das fibras de celulose com o auxílio de microscópio, colocadas em tubo de quartzo..

7.2.2. Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Pi-CG-EM)

A pirólise analítica foi realizada usando pirolisador do tipo Pyr A-4. As amostras foram colocadas em cadinho de platina e inseridas em tubo de quartzo de 2 mm x 40 mm. A temperatura de pirólise foi de 600°C por 10 s. A câmara de pirólise foi mantida a 100°C após a pirólise. Os produtos de pirólise foram rapidamente transferidos para a coluna capilar por arraste promovido pelo gás hélio. O aparelho de pirólise foi acoplado ao cromatógrafo a gás do modelo GCMS-QP 5050A, Shimadzu, com detector de massas (CG-EM). Para a identificação dos produtos de pirólise, foi empregada uma coluna capilar DB-5HT (5% de difenil e 95% dimetilsiloxano), da marca J & W Scientific®, com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm, espessura do filme de 0,25 μm , e hélio como gás carreador. As condições de operação do cromatógrafo a gás foram: pressão interna da coluna de 56,7 kPa, razão de split (ou divisão) de 1:100, temperatura do pirolisador 600°C por 10 segundo, temperatura na interface (CG-EM) de 200°C. A temperatura inicial da coluna foi de 40°C por 5 min, seguido de um incremento de 5 °C/min até atingir 300°C, sendo mantida constante por 20 min. O espectrômetro de massas foi programado para realizar leituras numa faixa de 40 a 600 Da, em intervalos de 0,5 segundo, com energia de ionização de 70 eV. Os compostos foram identificados comparando os espectros de massas obtidos com os do banco de dados do aparelho Willey 333.000 e com os das amostras de referência.

7.2.3. Análise por espectroscopia no infravermelho (IV)

Todos os espectros foram feitos em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 1000, na região de 4000 a 500 cm^{-1} . Para os registros dos espectros, as amostras foram preparadas em

pastilhas de KBr (1% m/m). Em todos os casos foram feitas oito acumulações, com resolução de 4 cm^{-1} .

7.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As condições de análise foram minuciosamente ajustadas e controladas de modo que a temperatura fosse suficiente para pirolisar os polímeros e não ocorressem reações secundárias. Por isso, neste trabalho utilizaram-se as mesmas condições empregadas citadas no Capítulo 6 (p. 106).

7.3.1 - Avaliação das modificações química nas borrachas

Devido à possibilidade de alguns materiais poliméricos reagirem ou sofrerem alterações estruturais durante o processo de branqueamento, dificultando a sua identificação por pirólise, estudou-se o comportamento das borrachas submetidas às mesmas condições de branqueamento empregadas no processamento das fibras celulósicas (Tabela 7.1).

Tabela 7.1 - Condições de branqueamento utilizadas nas borrachas da fábrica de polpa celulósica

	Pré-O ₂	Do	EP	D	P
Tempo, min	40	120	50	100	120
T°C	105	85	80	80	80
Cst, %	10	10	10	10	10
ClO ₂ , kg/tsa	-	20,62	-	16	-
NaOH, kg/tsa	16	-	12	1	4
O ₂ , kg/tsa	16	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/tsa	-	-	5	-	3
pH final	-	2,9	11,5	4,3	10,8
# kappa	7,93	-	-	-	-
Alvura, %ISO	46,7	67,2	79,7	88,1	89,0

Pré-O₂: estágio de branqueamento com oxigênio; Do: estágio de branqueamento com dióxido de cloro; EP: extração com peróxido; D: estágio de branqueamento com dióxido de cloro; P estágio de branqueamento com peróxido.

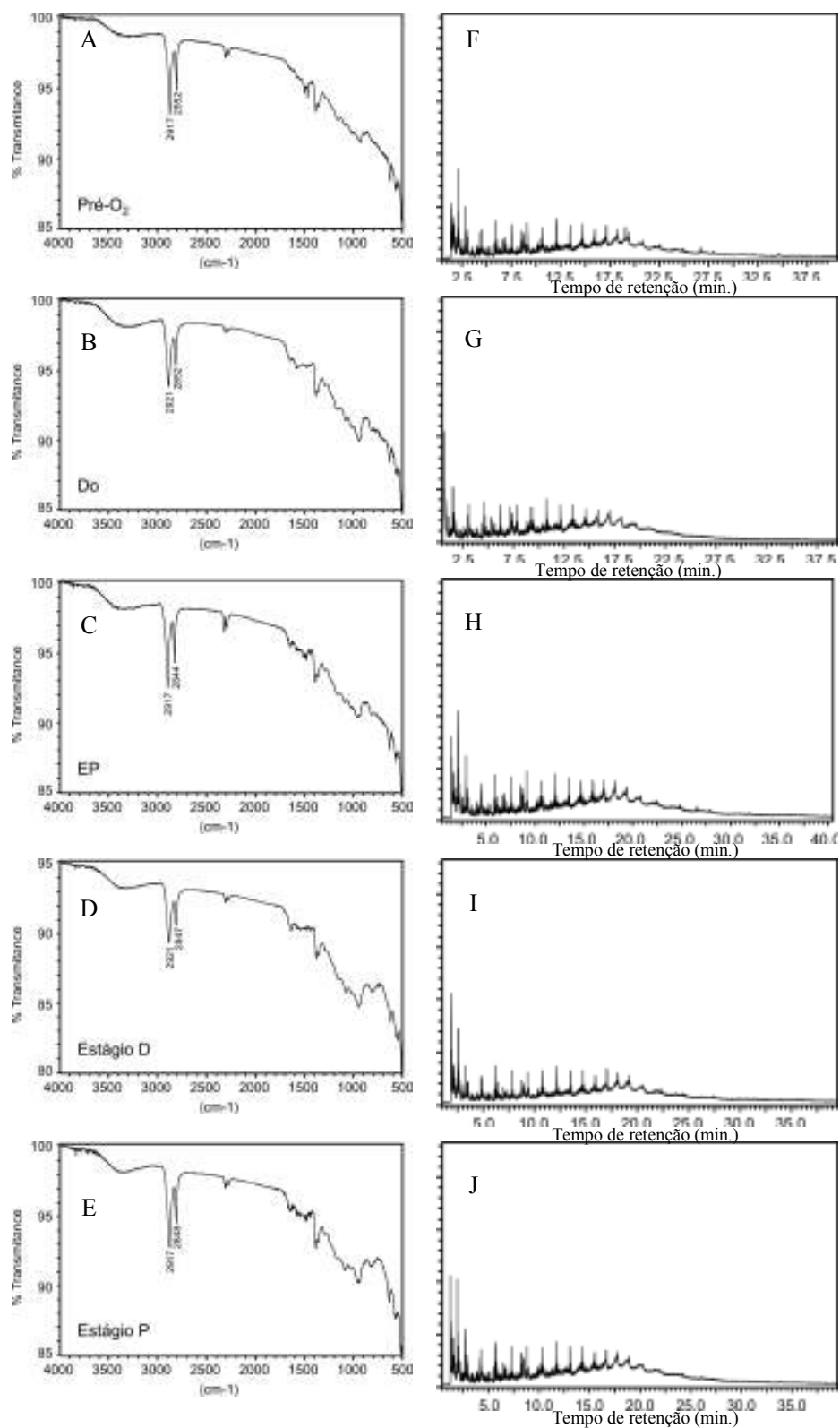


Figura 7.1 - Espectros no IV (A-E) e pirogramas (F-J) da borracha B-3 após cada estágio de branqueamento: Pré-O₂, Do, EP, D, P, respectivamente. Pré-O₂: estágio de branqueamento com oxigênio; Do: estágio de branqueamento com dióxido de cloro; EP: extração com peróxido; D: estágio de branqueamento com dióxido de cloro; P estágio de branqueamento com peróxido.

Após cada estágio de branqueamento foram confeccionadas folhas de laboratório, segundo NBR ISSO 5269-1, e retiradas amostras de sujeira (borracha) que ficou impregnada na celulose. As borrachas tratadas foram analisadas por IV e por Pi-CG-EM após cada estágio do processo. Os espectros no IV obtidos apresentaram-se muito semelhantes (Figura 7.1, p. 128).

Da mesma forma, os pirogramas obtidos não revelaram nenhuma modificação significativa, indicando que a borracha foi inerte às condições do branqueamento. Para ilustração, são apresentados os resultados da borracha B-3, porém o mesmo comportamento foi evidenciado para as outras borrachas do processo (B-1 a B-9), não apresentando modificação química nas diferentes condições dos estágios de branqueamento empregados na indústria (Figura 7.1, p. 128).

Como não foi observada nenhuma alteração nos pirogramas após as etapas de branqueamento, utilizaram-se os pirogramas das borrachas, sem tratamento, para comparação com os pirogramas das pintas (impurezas) analisadas.

7.3.2. Análise de amostras reais de impurezas

Três amostras de impurezas da fábrica foram escolhidas para mostrar como a técnica Pi-CG-EM pode ser usada para analisar impurezas em polpa celulósica. A análise foi realizada inicialmente por IV e em seguida por Pi-CG-EM. De acordo com a semelhança dos espectros no infravermelho. Os espectros das pintas de impurezas foram comparados e associados com os espectros das borrachas usadas no processo industrial. Na Figura 7.2 (p. 130) são mostrados os espectros no infravermelho das pintas de impurezas (I-1 e I-2) e das borrachas (B-2 e B-1).

Analisando os espectros no IV (Figura 7.2, p. 130), pode-se verificar que os das impurezas I-1 e I-2 foram parcialmente semelhantes aos das borrachas B-2 e B-1, respectivamente, enquanto os resultados obtidos por Pi-CG-EM mostraram que os pirogramas das impurezas I-1 e I-2 são completamente diferentes dos pirogramas das borrachas B-2 e B-1 (Figure 7.3, p. 131).

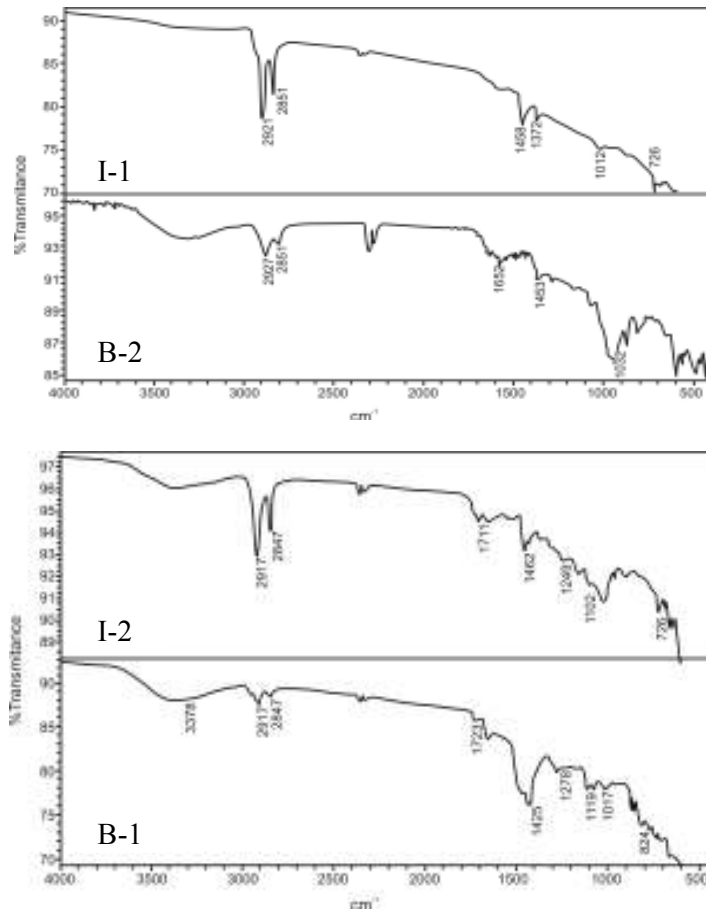


Figura 7.2 - Espectros no IV das amostras de impurezas em polpa celulósica e borrachas utilizadas no processo industrial.

Embora a região de impressão digital (1500 – 800 cm^{-1}) tenha apresentado algumas diferenças entre os quatro espectros, essas diferenças não foram suficientes para permitir uma distinção entre os espectros das amostras, o que pode gerar conclusões equivocadas nas interpretações dos espectros. Por outro lado, os pirogramas obtidos para essas amostras revelaram as diferenças mais facilmente (Figura 7.3, p. 131):

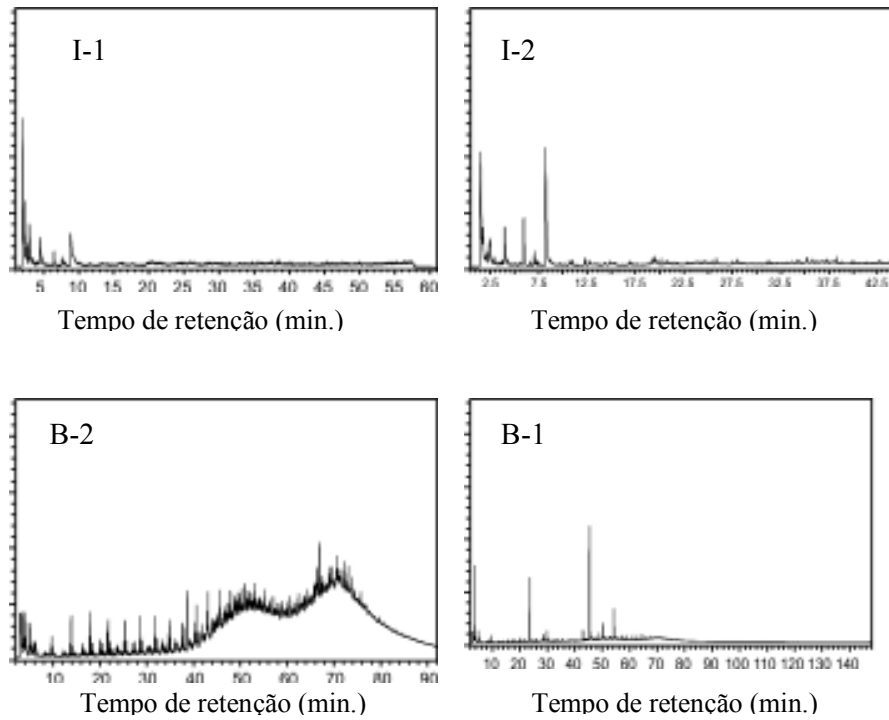


Figura 7.3 – Pirogramas das impurezas em polpa celulósica e amostras de borrachas utilizadas no processo industrial.

Analisando as expansões dos pirogramas apresentados na Figura 7.4 (de 0 a 10 minutos) dessas impurezas, nota-se com mais detalhes a semelhança entre as amostras I-1 e I-2.

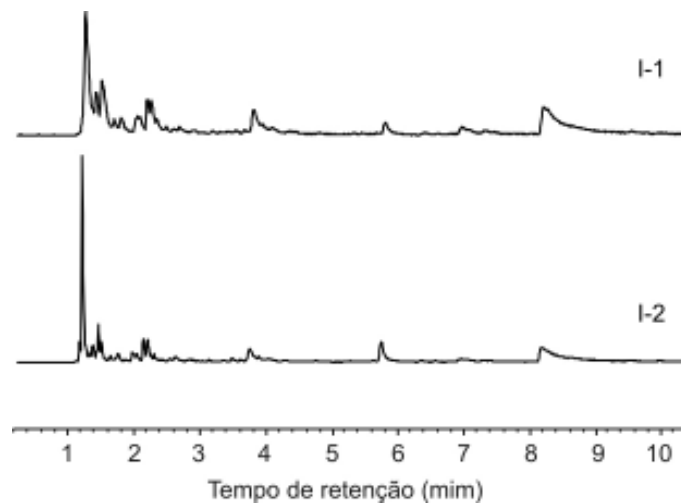


Figura 7.4 – Expansões dos pirogramas de (0 a 10 minutos) das amostras I-1 e I-2.

Na Figura 7.5 são apresentadas, para comparação, as expansões dos pirogramas (de 0 a 50 minutos) das impurezas I-1 e I-2 e das borrachas B-1 e B-2. Como pode ser verificado, os pirogramas das borrachas são muito diferentes daqueles das amostras I-1 e I-2. Isso é particularmente evidente ao se observar a região acima de 10 minutos, onde aparecem muitos sinais nos pirogramas das borrachas, enquanto praticamente nenhum sinal foi detectado nos pirogramas das impurezas I-1 e I-2.

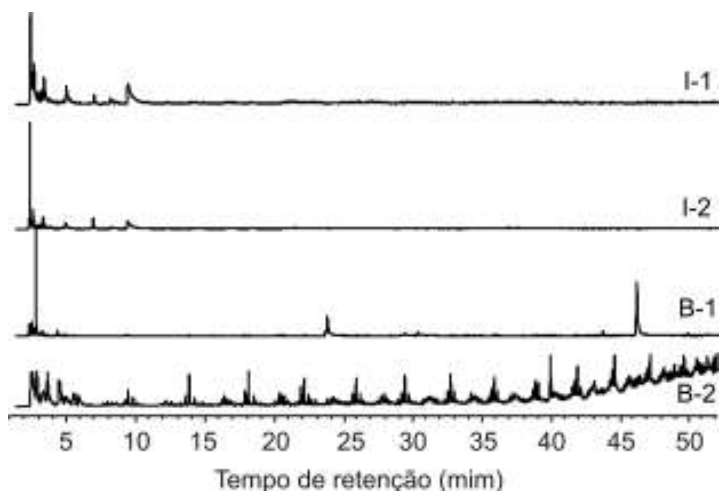


Figura 7.5 – Expansões dos pirogramas (de 0 a 50 minutos) das impurezas I-1 e I-2, e das borrachas B-1 e B-2.

Em análise dos mesmos pirogramas, desta vez expandindo-se a escala de 0 a 10 minutos apresentados na Figura 7.6 (p. 133), notou-se também grande diferença entre eles, todavia, alguns sinais apresentaram o mesmo tempo de retenção embora com intensidade relativa diferentes. Apesar disso, a análise dos respectivos espectros de massas dessas amostras mostrou que elas não apresentam os mesmos compostos (Tabela 7.2, p. 134). Assim, parece pouco provável que as pintas (impurezas I-1 e I-2) tenham em sua constituição componentes das borrachas B-1 e B-2.

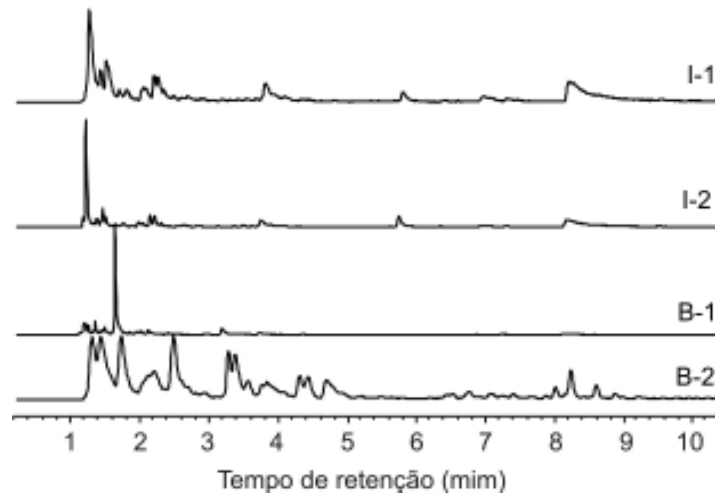


Figura 7.6 – Expansões dos pirogramas das impurezas I-1 e I-2 e das borrachas B-1 e B-2.

Isso permitiu verificar que a técnica da Pi-CG-EM pode ser uma ferramenta auxiliar e complementar à do IV em análises de amostras de impurezas muito complexas em fibras de celulose. A associação dessas duas técnicas pode evitar conclusões equivocadas.

A terceira amostra (impureza I-3) foi analisada por IV, e o espectro obtido (Figura 7.7, p. 135) foi relacionado e comparado com o espectro de sete borrachas possíveis de serem fontes de contaminação (Figura 7.8, p. 135-137). Estas borrachas foram analisadas por Pi-CG-EM, e os pirogramas obtidos (Figura 7.8, p. 135-137) foram comparados com o pirograma da impureza I-3 (Figura 7.7, p. 135). Embora o espectro no IV da borracha B-5 seja diferente dos demais, essa borracha foi incluída por apresentar aspecto físico similar ao da impureza encontrada.

Tabela 7.2 – Identificação dos compostos nas amostras analisadas até o tempo de análise de 50 minutos

Sigla	Classificação	Principais constituintes dos pirogramas em ordem por tempo de retenção
B-1	Borracha	But-2-eno, Buta-1,3-dieno, Penta-1,3-dieno, 2-Clorobuta-1,3-dieno, Benzeno, Dímero do 3-clorobuta-1,3-dieno, 1,4-diclorobuta-1,3-dieno, Ftalato
B-2		Hex-1-eno, Hept-1-eno, 1-Vinil-2-etilidenciclopropano, Oct-1-eno, Non-1-eno, Dec-1-eno, Undec-1-eno, Dodec-1-eno, Tridec-1-eno, Tetradec-1-eno, Pentadec-1-eno, Hexadec-1-eno, Heptadec-1-eno, Octadec-1-eno, 2,6,10,14-Tetrametilexadec-2-eno, Nonadec-1-eno, Eicos-1-eno
B-3		Dióxido de enxofre, buta-1,3-dieno, hexeno, Benzeno, Tolueno, 1,2-dimetilbenzeno, Noneno, Deceno, undeceno, Dodeceno, Trideceno, Tetradeceno, Pentadeceno, Hexadeceno, heptadeceno, octadeceno, 2,6,10,14-tetrametilexadec-2-eno, nonadeceno, eicoseno
B-4		Buta-1,3-dieno, Isopreno, 3-metilpent-2-eno, Dímero do isopreno
B-5		Buta-1,3-dieno, Isopreno, 3-metilpent-2-eno, Dímero do isopreno
B-6		But-2-eno, 2-metilbut-2-eno, 2-metilpent-1-eno, hexeno, hepteno, Octeno, Deceno, Undeceno, Dodeceno, Trideceno, Tetradeceno, Pentadeceno, Hexadeceno, Heptadeceno, Octadeceno, Nonadeceno, eicoseno
B-7		Hepteno, Octeno, Deceno, Undeceno, Dodeceno, Trideceno, Tetradeceno, Pentadeceno, Hexadeceno, Heptadeceno, Octadeceno, Nonadeceno, eicoseno
B-8		Dióxido de enxofre, Buta-1,3-dieno, 2-metilbut-2-eno, 2-metilbuta-1,3-dieno, benzeno, 2-etilex-1-eno, 4-etenilcicloex-1-eno, Benzoato de octila
B-9		Dióxido de enxofre, clorotrimetilsilano, benzeno, tolueno, 1,2-dimetilbenzeno, Ftalato de octila
I-1	Impureza	Dióxido de enxofre, Buta-1,3-dieno, Hexeno, Benzeno, Cicloexa-1,3-dieno, Tolueno, 4-etenilcicloex-1-eno, Etilbenzeno, estireno
I-2		Dióxido de enxofre, Buta-1,3-dieno, Hexeno, Benzeno, Cicloexa-1,3-dieno, Tolueno, 4-etenilcicloex-1-eno, Etilbenzeno, estireno
I-3		Buta-1,3-dieno, isopreno
<i>pitch</i>	<i>pitch</i>	Ciclopentanona, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, trideceno, tetradeceno, pentadeceno, octadeceno, nonadeceno, 2,6,10,14-tetrametilexadec-2-eno, eicoseno, ácido hexadecanoico, uncoseno, docoseno, tricoseno, tetracoseno, ácido docosanóico

B - borracha; I – impurezas.

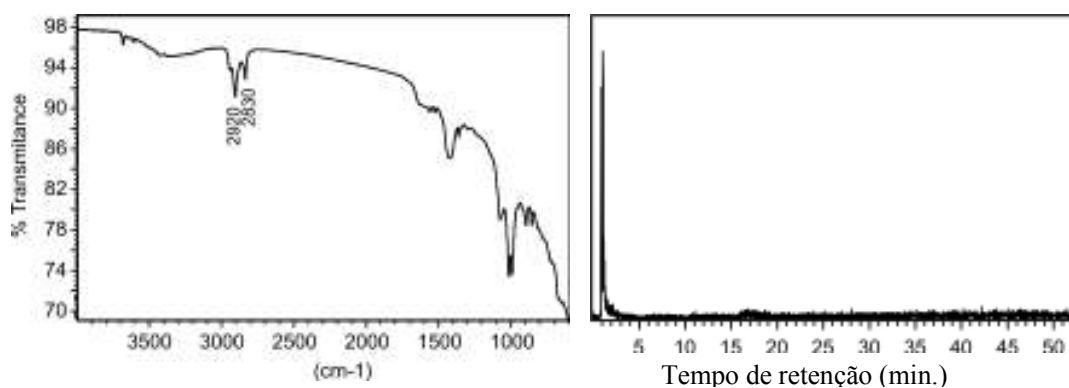
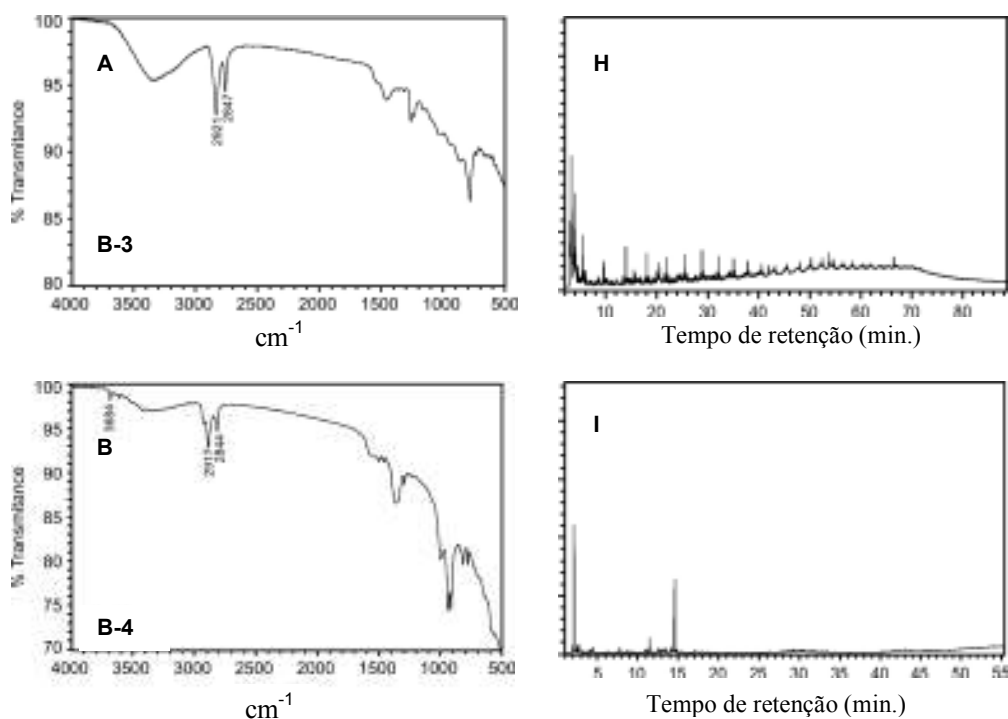
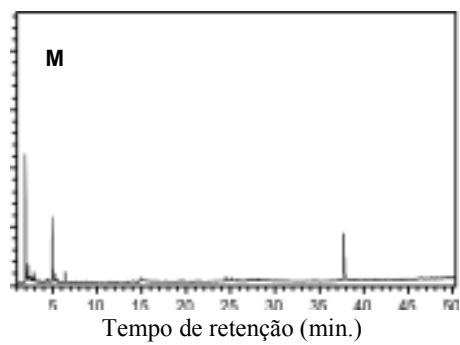
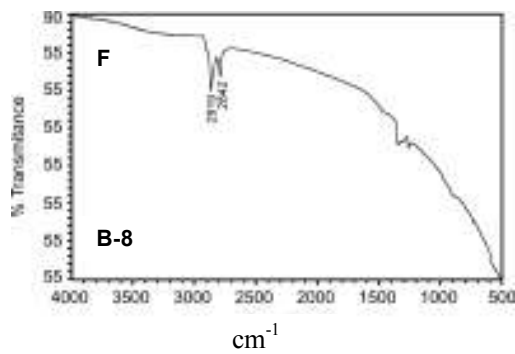
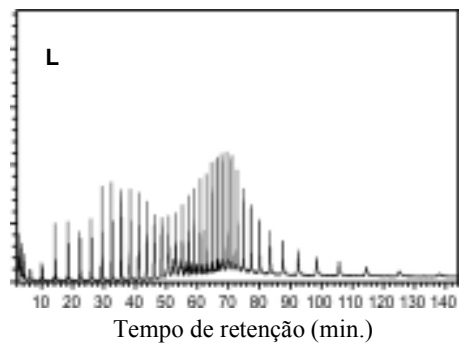
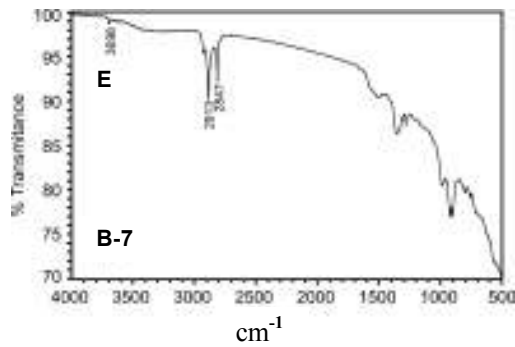
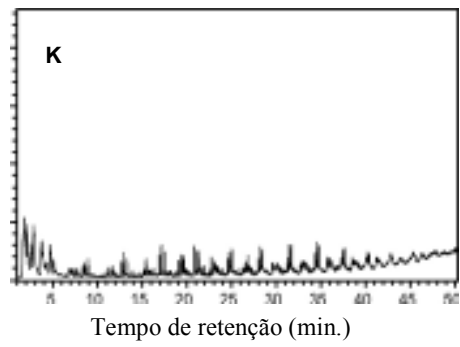
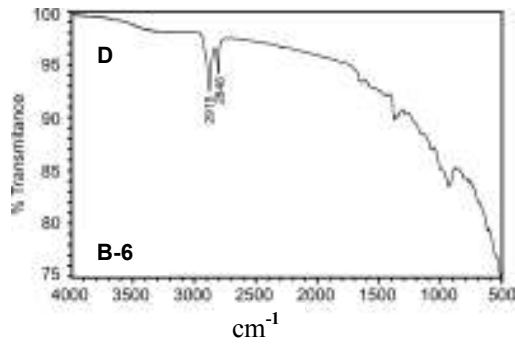
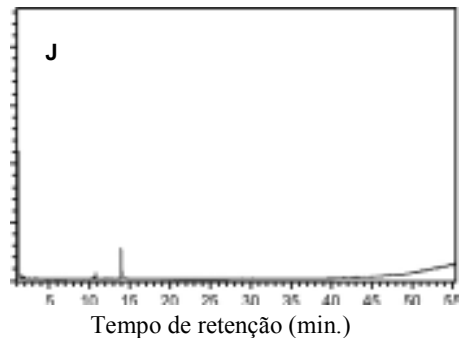
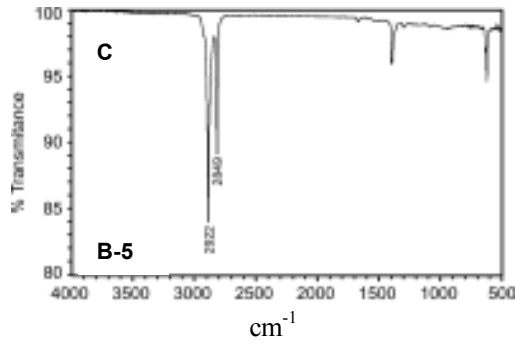


Figura 7.7 - Espectro no infravermelho e pirograma da tinta de impureza I-3.

Comparando-se os pirogramas das borrachas B-3 a B-9 (Figura 7.8, p. 135-137) e o pirograma da tinta de impureza (Figura 7.7), pode-se perceber que as borrachas B-4 e B-5 apresentaram pirogramas semelhantes, e os principais constituintes encontrados foram o isopreno e o dímero do isopreno (dipenteno). Já as borrachas B-3, B-6 a B-9 apresentaram pirogramas e constituição química totalmente diferentes daqueles das duas primeiras (Tabela 7.2, p. 134) e Figura 7.8 (p. 135-137).





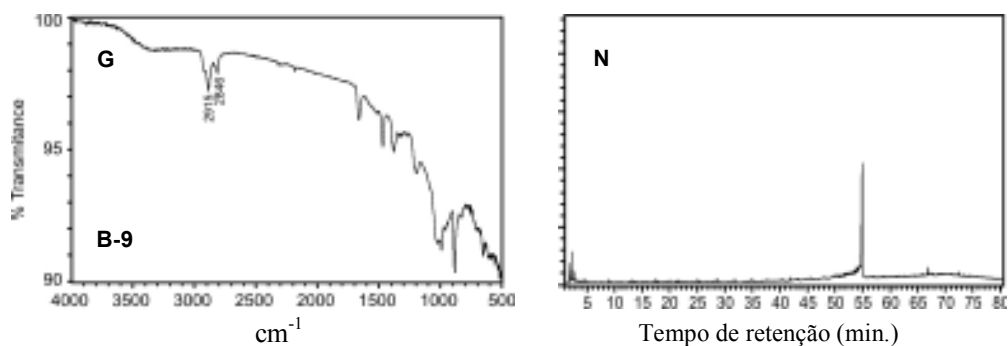


Figura 7.8 - Espectros no IV (A-G) e pirogramas (H-N) das borrachas utilizadas no processo industrial de produção de polpa de celulose.

Comparando-se os pirogramas das borrachas B-4 e B-5 (133-135, I e J) com o da tinta de impureza (I-3, Figura 7.7, p 135), verifica-se uma grande semelhança. A expansão dos pirogramas entre 0 e 18 minutos apresentada na Figura 7.9 mostra, com mais detalhes, a similaridade entre os pirogramas das borrachas B-4, B-5 e o da tinta I-3.

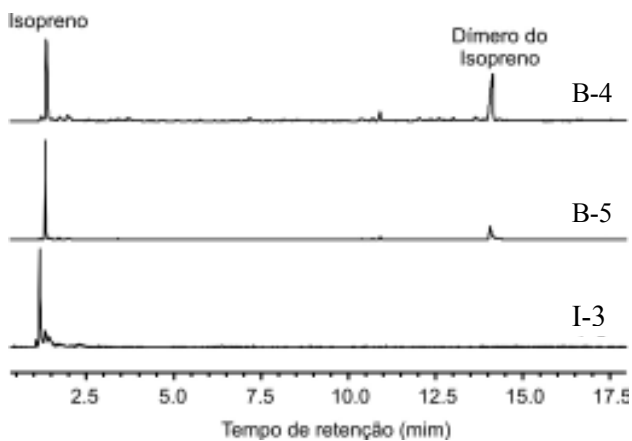


Figura 7.9 – Expansões dos pirogramas da tinta de impureza I-3 e das borrachas B-4 e B-5.

Os resultados mostraram que as borrachas B-4 e B-5 possuem composição química semelhantes, pois ao serem pirolisadas produziram somente buta-1,3-dieno, isopreno e dímero do isopreno (Tabela 7.2, p. 134). Comparando os espectros de massas, observou-se que esses compostos também foram encontrados no pirograma da impureza analisada (I-3). Entretanto, como a quantidade de amostra de impureza (I-3) foi muito pequena, seu pirograma não apresentou o sinal do dímero do isopreno. Dessa forma, este resultado mostrou como a Pi-CG-

EM permite afirmar com maior precisão que as borrachas B-4 e B-5 (Figura 7.8, p. 135-137) foram responsáveis pela impureza analisada.

Pode-se afirmar que os resultados obtidos pela técnica Pi-CG-EM foram imprescindíveis na interpretação do tipo de impureza, diminuindo assim a possibilidade de erros na avaliação da real causa das imperfeições (pintas de impurezas) encontradas nas polpas.

7.3.3. Análise de amostras de *pitch* coletadas da fábrica de polpa de celulose.

Uma amostra de *pitch* de cor preta foi coletada na máquina de secagem da celulose e foi primeiramente analisada por espectroscopia no infravermelho. O espectro obtido (Figura 7.10) foi comparado com os sete espectros no IV das borrachas B-3 a B-9 usadas no processo industrial. Devido à semelhança entre os espectros no IV do *pitch* e da borracha B-3 (Figura 7.10), foi investigada a possibilidade do *pitch* ser originário de fragmentos da borracha B-3.

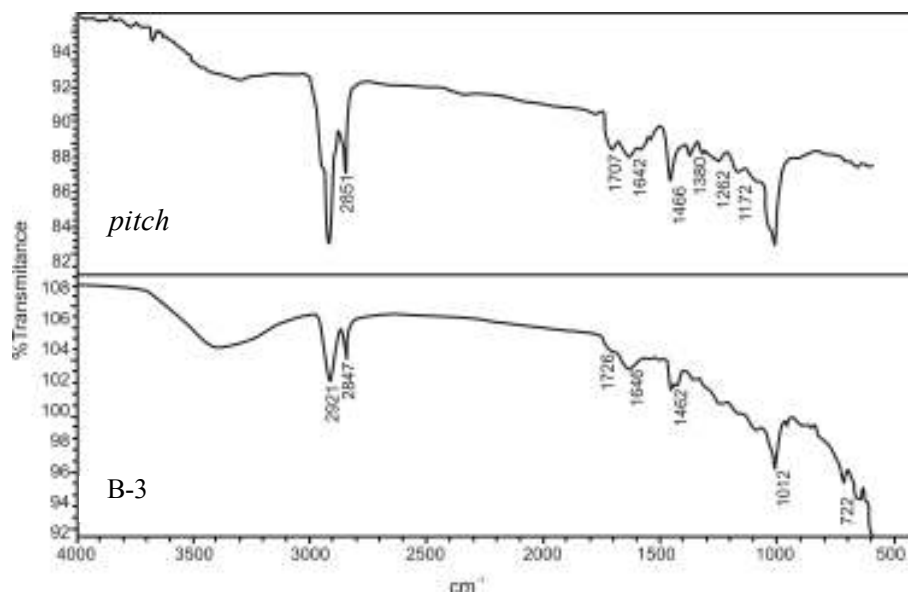


Figura 7.10 – Espectros no IV de *pitch* e da borracha B-3.

Entretanto, ao se realizar a análise dessas amostras por Pi-CG-EM verificou-se que os programas são completamente diferentes (Figura 7.11, p. 139), indicando que borracha B-3 não é a fonte de contaminação do *pitch*.

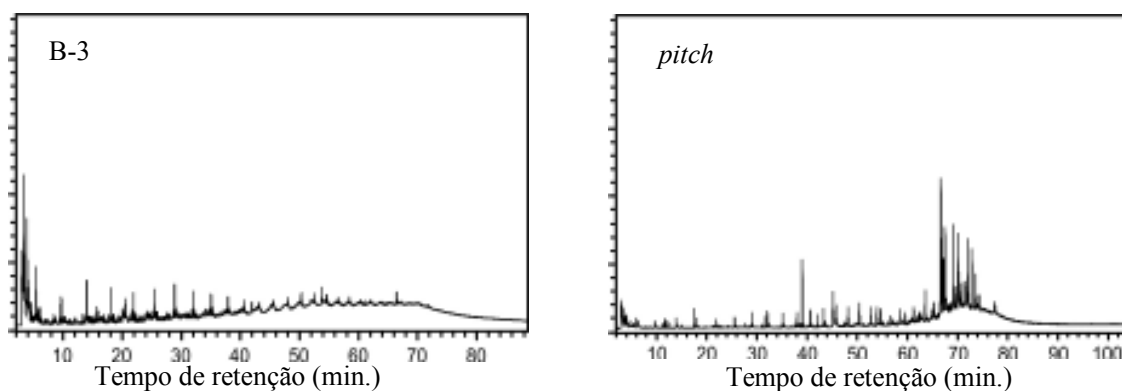


Figura 7.11 - Pirogramas de uma amostra de *pitch* e a borracha B-3.

Observa-se claramente na Figura 7.11 que a amostra de *pitch* apresentou um grande número de compostos acima de 60 minutos, que estão ausentes no pirograma da borracha B-3. Isso indica que o *pitch* analisado não apresenta nenhum resíduo da borracha B-3, detectável pela técnica, em sua constituição.

7.4. CONCLUSÕES

A pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas mostrou-se uma técnica muito útil em análise de materiais poliméricos e pequenas pintas de contaminantes encontradas em fibras celulósicas, pois permitiu distinguir pares de amostras (impureza e borrachas) que apresentavam semelhantes espectros no infravermelho, facilitando a identificação da contaminação. Essa identificação é de extrema importância para facilitar o rastreamento ao longo do processo e eliminar a sua causa geradora.

A técnica Pi-CG-EM mostrou-se mais informativa que a espectroscopia no IV. Além disso, a metodologia empregada é relativamente simples, rápida e de baixo custo como procedimento de rotina mais confiável para a identificação de impurezas em polpa de celulose.

A principal vantagem desse experimento em relação aos outros métodos usuais de análise é a possibilidade de analisar pequenas quantidades de amostra sem necessidade de qualquer tratamento prévio.

Vale destacar que embora os resultados obtidos pela pirólise não indiquem qual foi a fonte de formação do *pitch*, esta técnica permitiu mostrar que não era a borracha B-3.

Conclusão Geral

Este trabalho levou ao aprofundamento do conhecimento da composição química dos extratos das madeiras de *Eucalyptus*, dos métodos de determinação do teor desses extratos e do processo de análise de pintas em polpa de celulose. Por isso, algumas conclusões podem ser destacadas: no Capítulo 2 foi verificado que o teor de extrativos lipofílicos pode ser encontrado por extração direta com diclorometano ou clorofórmio, ou por determinação do teor de extrativos totais (acetona ou tolueno:etanol) e redissolução em diclorometano. Além disso, nos Capítulos 3 e 4 foi feita uma identificação detalhada e comparativa de aproximadamente 60 compostos dos extratos de *E. urograndis*, *E. urophylla* e *E. camaldulensis* e de quatro híbridos do *E. urograndis*. Os extrativos desses híbridos apresentaram-se muito diferentes quantitativamente, apesar de qualitativamente muito semelhantes. Além disso, foi possível constatar que, embora as espécies de eucalipto plantadas no Brasil apresentem excelentes qualidades de polpação, o teor de extrativos é superior aos relatados para *E. globulus*, que é a melhor espécie de *Eucalyptus* para produção de papel e celulose.

O estudo de estocagem da madeira no campo, apresentado no Capítulo 5, permitiu afirmar que o melhor tempo para se deixar a madeira no campo é o de dois meses (60 dias). Nesse período, foi detectada maior queda de porcentagem no teor de extrativos lipofílicos. É importante ressaltar que outros parâmetros (como aspectos econômicos, condições climáticas diferentes, etc.) podem também influenciar nessa afirmativa.

Os resultados apresentados no Capítulo 6 mostraram a Pi-CG-EM-PCA como uma técnica alternativa para caracterização qualitativa de impurezas em polpa celulósica, pois a análise é rápida, eficiente e mais informativa que as atualmente utilizadas. Isso foi comprovado no Capítulo 7, pois a técnica Pi-CG-EM forneceu mais detalhes que a espectroscopia no IV, permitindo sua utilização como procedimento de rotina complementar para a identificação de impurezas em polpa, principalmente as poliméricas.

Referências

Alkorta, I.; Elguero, J.; The carbon-carbon bond dissociation energy as a function of the C-C bond length. *Chemical Physics Letters*, **2006**, *425*, 221-224.

Back, E. L.; Allen, L. H.; Pitch Control, Wood Resin and Deresination, Tappi Press, Atlanta, **2000**.

Barbosa, L. C. A.; Maltha, C. R. A.; Cruz, M. P.; Belinelo, V. J.; Milanez, A. F.; O uso da espectroscopia no infravermelho na caracterização de depósitos de *pitch* e outros resíduos na indústria de celulose e papel. *O papel*, **2005**, *10*, 72-82.

Barbosa, L. C. A.; Maltha, C. R. A.; Cruz, M. P.; Composição química de extrativos lipofílicos e polares de madeira de *Eucalyptus* spp. *Science & Engineering Journal*, **2006**, *30(4)*, 1-8.

Breen, A.; Singleton, F. L.; Fungi in lignocellulose breakdown and biopulping. *Current Opinion in Biotechnology*. **1999**, *10*, 252-258.

Brooks, C. J. W.; Some aspects of mass spectrometry in research on steroids. *Phil. Trans. R. Soc. London A*, **1979**, *293*, 53-67.

Budzikiewicz, H.; Djerassi, C.; Williams, D. H.; *Mass spectrometry of organic compounds*. Holden-Day, London, **1967**.

Burnes, T.; Wood degradation and biological pulping and bleaching. *Pulp and Paper industry*. **2000**, 2646-2651.

Burns, D. T.; Doolan, K. P.; The discrimination of automotive clear coat paints indistinguishable by Fourier transform infrared spectroscopy via pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*. **2005a**, *539*, 157-164.

Burns, D. T.; Doolan, K. P.; A comparison of pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and fourier transform infrared spectroscopy for the characterisation of automotive paint samples. *Anal. Chim. Acta*, **2005b**, *539*, 145-155.

- Caixeta, R. P.; Carvalho, D.; Rosado, S. C. S.; Trugilho, P. F.; Variações genéticas em populações de *Eucalyptus* ssp. Detectadas por meio de marcadores moleculares. *R. Árvore*, **2003a**, 27(3), 357-363.
- Caixeta, R. P.; Trugilho, P. F.; Rosado, S. C. S.; Lima, J. T.; Propriedades e classificação da madeira aplicadas à seleção de genótipos de *Eucalyptus*. *R. Árvore*, **2003b**, 27(1), 43-51.
- Carvalho, A. M.; Valorização da madeira do Híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* Através da produção conjunta de madeira serrada em pequenas dimensões, celulose e Lenha. **2000**. 129p. Dissertação (M.S.) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- Charrier, B.; Marques, M.; Haluk, J. P.; HPLC Analysis of Gallic and Ellagic Acids in European Oakwood (*Quercus robur* L.) and Eucalyptus (*Eucalyptus globulus*). *Holzforschung*, **1992**, 46, 87-89.
- Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., Wothers, P.; *Organic Chemistry*. Oxford University Press: Florência - Itália, **2004**, 1514p.
- Coppen, J. J. W.; Eucalyptus. The genus *Eucalyptus*. Parte2. Taylor & Francis: **2002**. 450p.
- Correia, P. R. M.; Ferreira, M. M. C.; Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. *Química Nova*, **2007**, 30(2), 481-487.
- Cruz, M. P.; Barbosa, L. C. A.; Maltha, C. R. A.; Gomide, J. L.; Milanez, A. F.; Caracterização química do *pitch* em indústria de celulose e papel de *Eucalyptus*. *Química Nova*, **2006**, 29(3), 1-8.
- D’Álmeida, M. L. O.; *Celulose e papel – Tecnologia de fabricação da pasta celulósica*, 2 ed, IPT: São Paulo. **1988**. 559p.
- Del Río, J. C., Gutiérrez, A., Gonzáles-Vila, F. J., Martín, F.; Application of pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry to the analysis of *pitch* deposits and synthetic polymers in pulp and pulp mills. *J. Analytical and Applied Pyrolysis*. **1999a**, 49, 165-177.

Del Río, J. C., Gutiérrez, A., Hernando, M., Landín, P., Romero, J., Martínez, A. T.; Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-CG/MS. *J. Analytical and Applied Pyrolysis*. **2005**, *74*, 110-115.

Del Río, J. C., Hernando, M., Landín, P., Gutiérrez, A., Romero, J.; A comprehensive study of different types of speck impurities present in bleached eucalypt kraft pulps using PY-GC/MS. *J. Analytical and Applied Pyrolysis*. **2003**, *68-69*, 251-268.

Del Río, J. C.; Gutiérrez, A.; González-Vila, E. C.; Martín, F.; Romero, J.; Characterization of organic deposits produced in the kraft pulping of *Eucalyptus globulus* wood. *Journal of Chromatography*, **1998**, *823*, 457-465.

Del Río, J. C.; Gutiérrez, A.; González-Vila, F. J.; Analysis of impurities occurring in a totally chlorine free-bleached kraft pulp. *J. Chromatog. A*, **1999b**, *830*, 227-232.

Del Río, J. C.; Romero, J. E.; Gutiérrez, A.; Análisis of *pitch* deposits produced in kraft pulp mills using a totally chlorine free bleaching sequences. *J. chromatog. A*, **2000**, *874*, 235-245.

Diekman, J.; Djerassi, C.; Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. CXXV. Mass spectrometry of some steroid trimethylsilyl ethers. *Journal Organic Chemistry*, **1967**, *32*, 1005-1012.

Dorado, J.; Claassen, F. W.; Van Beek, T. A.; Lenon, G.; Wijnberg, J. B. P. A.; Sierra-Alvarez, R.; Elimination and detoxification of softwood extractives by white-rot fungi. *Journal Biotechnology*, **2000**, *80*, 231-240.

Draffan, G. H.; Stillwell, R. N.; McCloskey, J. A.; Electron impact-induced rearrangement of trimethylsilyl groups in long chain compounds. *Org. Mass Spectrom*, **1968**, *1*, 669-685.

Dunlop-Jones, N.; Allen, L. H.; A rapid method for the qualitative analysis of plastic and sticky contaminants by pyrolysis-gas chromatography. *Tappi Journal*, **1988**, february, 109-113.

Ericson, I.; Influence of pyrolysis parameters on results in pyrolysis-gas chromatography; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1985**, *8*, 73-86.

Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O.; Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial. *Química Nova*, **1999**, *22(5)*, 724-731.

Ferreira, M.; Santos, P. E. T.; Melhoramento genético florestal dos *Eucalyptus* no Brasil: Breve histórico e perspectivas. *Conferência IUFRO sobre Silvicultura e Melhoramento de Eucaliptos*. **1997**, 14-33.

Foelkel, C.; Qualidade da madeira de eucalipto para atendimentos das exigências do mercado de celulose e papel. *Conferência IUFRO sobre Silvicultura e Melhoramento de Eucaliptos*. **1997**, 15-22.

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*, **2002a**, *56(2)*, 143-149.

Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Pascoal Neto, C.; Cavaleiro, J. A. S.; Lipophilic extractives of the inner and outer barks of *Eucalyptus globulus*. *Holzforshung*, **2002b**, *56*, 372-379.

Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Pereira, C. C. L.; Neto, C. P.; Cavaleiro, J. A. S.; New lipophilic components of *pitch* deposits from an *Eucalyptus globulus* ECF bleached kraft pulp mill, *J. Wood Chem. Technol.*, **2002c**, *22(1)*, 55-66.

Freire, C. S. R.; Compostos orgânicos de baixo peso molecular de *Eucalyptus globulus*: comportamento durante o cozimento Kraft da madeira e branqueamento da pasta celulósica. *Tese de doutorado*, Universidade de Aveiro, **2003**.

Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Neto, C. P.; Domingues, P.; Silva, A. M. S.; New glycosides in the wood and bark of *Eucalyptus* and Kraft pulps. *Holzforshung*, **2004**, *58(5)*, 501-503.

Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P. Lipophilic extractives in *Eucalyptus globulus* kraft pulps. Behaviour during ECF bleaching, *J. Wood Chem. Technol*, **2005**, *25(1-2)*, 67-80.

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*, **2006a**, *1(1)*, 3-17.

Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Neto, C. P.; Evtuguin, D. V.; Effect of oxygen, ozone and hydrogen peroxide bleaching stages on the contents and composition of extractives of *Eucalyptus globulus* kraft pulps, *Biores. Technol.*, **2006b**, 97(3), 420-428.

Gomes, F. P.; *Curso de estatística experimental*. 3. ed. Piracicaba: Nobel, **1990**, 420 p.

Gomide, J. L.; Colodette, J. L.; Oliveira, R. C.; Silva, C. M.; Caracterização tecnológica para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. *R. Árvore*, **2005**, 299(1), 129-137.

Gonçalves, F. M. A.; Rezende, G. D. S. P.; Bertolucci, F. L. G.; Ramalho, M. A. P.; Progresso genético por meio da seleção de clones de eucalipto em plantios comerciais. *R. Árvore*, **2001**, 25(3), 295-301.

González-Vila, F. J.; Gutiérrez, A.; Martin, F.; Verdejo, T.; Application of analytical pyrolysis to the characterization of Eucalyptus extractives and pitch deposits from a pulp mill. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **1997**, 40-41, 501-510.

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

Gustafsson, J. A.; Ryhage, R.; Sjövall, J.; Migration of the trimethylsilyl group upon electron impact in steroids. *Journal of the American Chemical Society*. **1969**, 91(5), 1236-1234,

Gutiérrez, A.; Del Río, J. C.; Gas chromatography/mass spectrometry demonstration of steryl glycosides in eucalypt wood, kraft pulp and process liquids. *Rapid Commun Mass Spectrom*, **2001a**, 15(24), 2515-2520.

Gutiérrez, A.; Del Río, J. C.; González-Vila, F. J.; Martin, E. F.; Analysis of lipophilic extractives from wood and pitch deposits by solid-phase extraction and gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, **1998**, 823, 449-455.

Gutiérrez, A.; Del Río, J. C.; González-Vila, F. J.; Martin, E. F.; Chemical composition of lipophilic extractives from *Eucalyptus globulus* Labill Wood. *Holzforschung*, **1999**, 53, 481-486.

Gutiérrez, A.; Del Río, J. C.; Martínez, M. J. A. T.; Martínez, A. T.; Lipophilic extractives in process water during manufacturing of totally chlorine free kraft pulp from eucalypt wood. *Trends in Biotechnology*, **2001b**, *19(9)*, 340-348.

Gutiérrez, A.; Romero, J.; Del Río, J. C.; Lipophilic Extractives in Process Waters during Manufacturing of Totally chlorine Free Kraft Pulp from Eucalypt Wood. *Chemosphere*. **2001c**, *44(5)*, 1237-1242.

Gutteridge, C. S.; Norris, J. R.; The application of Pyrolysis Techniques to the identification of Micro-organisms. *J. Appl. Bacteriol.* **1979**, *47*, 5-43.

Hardell, H. L. Characterization of impurities in pulp and paper products using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry including direct methylation. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1993**, *27*, 73-85.

Hillman, D. C.; Single-species pulping. The world's preferred market pulps, *Solutions*, Nov., **2002**, 27-28.

Hosaka, A.; Watanabe, C.; Tsuge, S.; Development of a new "flow-through" sample cup for the vertical micro-furnace pyrolyzers to reduce undesirable secondary reactions and band broadening of resulting pyrolyzates. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **2007**, *78*, 452-455.

Irwin, W. J.; Analytical Pyrolysis – A comprehensive guide, Marcel Dekker, New York, **1982**, 22, 557p.

Irwin, W. J.; Analytical pyrolysis – An overview; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1979**, *1*, 3-25.

Ishida, Y.; Ohtani, H.; Kato, T.; Tsuge, S.; Yano, T.; Determination of resin sizing agents in paper by pyrolysis-gas chromatography combined with on line methylation, *Tappi J.* 1994, *77(3)*, 177-183.

Krauss, D.; Mainx, H. G.; Tauscher, B.; Bischof, P.; Fragmentation of trimethylsilyl derivatives of 2-Alkoxyphenols: a Further Violation of the "Even-Electron Role". *Org. Mass Spectrum*, **1985**, *20(10)*, 614-617.

Lancas, F. M.; *Cromatografia em fase gasosa*. São Carlos-SP: ACTA, **1993**, 254p.

- Levy, R. L.; *Pyrolysis gas chromatography - A Review of the Technique*. **1966**, 8, p.49– 89,
- Mahato, S. B.; Sem, S.; Advances In Triterpenoid Research – Review. *Phytochemistry*. **1997**, 44(7), 1185-1236.
- Manji, A.; Salgar, S.; Constant, J.; Silva, D. J. S.; Almeida, J. M.; Uma nova alternativa para eliminar o talco e reduzir pitch e extrativos na produção de celulose. *O Papel*, **2005**, maio, 82-87.
- Martínez-Íñigo, M. J.; Gutiérrez, A.; Del Río, J. C.; Martínez, M. J.; Martínez, A. T.; Time course of fungal removal of lipophilic extractives from *Eucalyptus globulus* wood. *Journal of Biotechnology*. **2000**, 84, 119-126.
- McLafferty, F. W.; Turecek, F.; Interpretation of mass spectra, 4 ed, University Science, Books, California. **1992**.
- Meier, D.; Faix, O.; *Methods in Lignin chemistry*-Springer Series in Wood Science: Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, **1992**.
- Meier, D.; Fortmann, I.; Odermatt, J.; Faix, O.; Discrimination of genetically modified poplar clones by analytical pyrolysis-gas chromatography and principal component analysis; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **2005**, 74, 129-137.
- Morais, S. A. L.; Nascimento, E. A.; Melo, D. C.; Análise da madeira de *Pinus oocarpa* Parte 1 – Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. *Revista Árvore*, **2005**, 29(3), 461-470.
- Morita, H.; Identification of phenolic s by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, **1972**, 71, 149-153.
- Müller-Hagedorn, M.; Bockhorn, H.; Krebs, L.; Müller, U.; A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2003**, 68-69, 231-249.
- Neto, C. P.; Evtuguin, D. V.; Pinto, P. C.; Componentes macromoleculares das madeiras de Eucalyptus e de outras folhosas: na aptidão ao cozimento e branqueamento. *O Papel/Avieiro*, **2005**, 1, 17-26.

Neto, C. P.; Silvestre, A. J. D.; Evtuguin, D. V.; Freire, C. S. R.; Pinto, P. C. R.; Santiago, A. S.; Bulk and surface composition of ECF bleached hardwood kraft pulp fibres. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **2004**, *19(4)*, 513-520.

Neto, J. M. M.; Moita, G. C.; Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados, *Química Nova*, **1998**, *21(4)*, 467-469.

Olm, L.; Pitch problems and their control in kraft mills using hardwoods from temperate and tropical zones. *Appita*, **1984**, *32(6)*.

Petersson, G.; Mass spectrometry of hydroxyl dicarboxylic acids as trimethylsilyl derivatives. Rearrangement fragmentations. *Organic Mass Spectrometry*, **1972**, *6*, 565-576.

Pires, I. E.; Paula, R. C.; Estado de arte do melhoramento genético para qualidade da madeira de Eucalipto: Uma revisão. Conferência IUFRO sobre Silvicultura e Melhoramento de Eucaliptos. **1997**, 186-191.

Richter, B. E.; Jones, B. A. ; Ezzell, J. L. Porter, N. L.: Accelerated solvent extraction: a technique for sample preparation. *Analytical Chemistry*, **1996**, *68(6)*, 1033-1039.

Robert, A. W.; *Mass spectrometry for chemists and biochemists*. 2th ed., Johnstone and Malcolm E. Rose: Cambria: **1990**, 455-474.

Santos, G. G.; Alves, J. C. N.; Rodilla, J. M. L.; Duarte, A. P.; Lithgow, A. M.; Urones, J. G.; Terpenoids and other constituents of *Eucalyptus globulus*. *Phytochem*, **1997**, *44(7)*, 1309-1312.

Schwanninger, M.; Hinterstoisser, B.; Comparison of the classical wood extraction method using a Soxhlet apparatus with an advanced extraction method. *Holz als Roh-und Werkstoff*, **2002**, *60*, 343-346

Sharkey, A. G.; Friedel, R. A.; Langer, S. H.; Mass spectra of trimethylsilyl derivatives. *Anal. Chem.*, **1957**, *29(5)*, 770-776.

Silva, V. L.; Determinação da relação siringil-guaiacil em amostra de *Eucalyptus* por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Pi-CG-EM). *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, **2006**.

Silvério, F. O.; Barbosa, L. C. A.; Gomide, J. L.; Reis, F. P.; Pilo-Veloso, D.; Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. *R. Árvore*, **2006**, *62(6)*, 1009-1016.

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

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*, **1999**, *52(5)*, 375-382.

Silvestre, A. J. D.; Neto, C. P.; Freire, C. S. R.; Componentes lipofílicos da madeira de *Eucalyptus globulus*: Comportamento durante a produção de pasta de papel. *O Papel/Aveiro*, **2005**, *1*, 5-16.

Sitholé, B. B.; Sullivan, J. L.; Allen, L. H.; Identification and Quantification of Acetone Extractives of wood and Bark by Ion Exchange and Capillary GC with a Spreadsheet program. *Holzforschung*, **1992**, *46*, 409-416.

Sjöström, E., Alén, R. *Analytical Methods in wood chemistry, pulping, and papermaking*. Springer. Germany, **1998**. 316p.

Smith, C.; Pyrolysis Measurements in: Frank, S.; *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, **1997**, 893-931, cap. 49.

Smith, L. I.; A tutorial on Principal Components Analysis. February 26, 2002. cap. 1 – 4.
Sócrates, G.; *Infrared characteristic group frequencies*. 2. ed. Canada: John Wiley e Sons, **1979**. 300 p.

Speranza, M.; Martínez, M. J.; Gutiérrez, A.; Del Río, J. C.; Martínez, A. T.; Eucalypt wood and pulp localization of sterols involved in *pitch* deposition using Filipin fluorescent staining. *Journal of Pulp and Paper Science*, **2002**, *28(9)*, 292-297.

Stankiewicz, B. A.; Briggs, D. E.; Evershed, R. P.; Chemical Composition of Paleozoic and Mesozoic Fossil Invertebrate Cuticles as revealed by Pyrolysis-Gas chromatography/mass spectrometry. *Energy Fuels*. **1997**, *11*, 515-521.

Stein, F. R.; Avaliação técnica do tempo de estocagem da madeira. Tese de Mestrado/UFV, **2003**. p. 36.

Sucking, I. D.; Ede, R. M.; A quantitative ¹³C Nuclear Magnetic resonance Method for the Analysis of wood Extractives and *pitch* sample. *Appita J.* **1990**, *43(1)*, 77-80.

Sun, R. C.; Tomkinson, J. Comparative study of organic solvent and water-soluble lipophilic extractives from wheat straw I: yield and chemical composition. *Journal of Wood Science*, **2003**, *49*, 47-52.

Sun, X.; Sun, R.; Spectroscopic characterization of extractives isolated with MTBE from straws. *Tappi Journal*, **2002**, *2(11)*, 23-26.

Swan, B.; Akerblom, I. S.; Wood extractives from *Eucalyptus globulus* Labill. *Svensk Papperstidn*, **1967**, *70(7)*, 239-244.

Tappi standard T 264. Cm-97, *Preparation of Wood for Chemical Analysis*, **1997**.

Thibault, J.; Taylor, D.; Yanofsky, C.; Lanouette, R.; Fonteix, C.; Zaras, K.; Multicriteria optimization of a high yield pulping process with rough sets. *Chemical Engineering Science*. **2003**, *58*, 203–213.

Thurbide, K. B.; Hughes, D. M.; A rapid method for determining the extractives content of wood pulp. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3112-3115.

Tsuge, S.; Ohtani, H.; Pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (PY-GC/MS), in: Montaoto, G.; Lattimer, R. P. *Mass Spectrometry of Polymers*, CRC Press, **2002**, 113-145.

Uden, P. C.; Nomenclature and Terminology for analytical pyrolysis, *Pure & Appl. Chem.* **1993**, *65(11)*, 2405-2409.

Wallis, A. F. A.; Wearne, R. H.; Wright, J. P.; Analysis of resin in eucalypt woods and pulps. *Appita Journal*, **1999**, *52(4)*, 295-299.

Wallis, A. F. A.; Wearne, R. H.; Wright, J. P.; Analysis of resin in eucalypt woods and pulps, *Proc. 51st Annual General Conference. Appita Melbourne*, **1997**, *1*, 45-50.

Wampler, T. P.; *Applied Pyrolysis Handbook*, Marcel Dekker: New York, **1995**, 361 p.

Wampler, T. P.; Introduction to pyrolysis-capillary gas chromatography. *J. chromatogr., A* **1999**, *842*, 207-220.

Wang, F. C.; Polymer analysis by pyrolysis gas chromatography, *J. Chromatogr. A*. **1999**, *843*, 413-423.

Yokoi, H.; Nakase, T.; Goto, K.; Ishida, Y.; Ohtani, H.; Tsuge, S.; Sonoda, T.; Ona, T.; Rapid characterization of wood extractives in wood by thermal desorption-gas chromatography in the presence of tetramethylammonium acetate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2003**, *67*, 191-200.

Zhuang, X. L.; Zhang, H. X.; Yang, J. Z.; Qi, H. Y.; Preparation of levoglucosan by pyrolysis of cellulose and its citric acid fermentation. *Bioresource Technology*, **2001**, *29*, 63-66.

Anexo 1 - Artigos publicados

METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO TEOR DE EXTRATIVOS EM MADEIRAS DE EUCALIPTO¹

Flaviano Oliveira Silvério², Luiz Cláudio de Almeida Barbosa³, José Lívio Gomide⁴, Fernando Pinheiro Reis⁵ e Dorila Piló-Veloso⁶

RESUMO – Neste trabalho foi avaliado o teor de extrativos em madeiras de eucalipto, por meio de extrações com acetona, mistura de tolueno:etanol (2:1), clorofórmio e diclorometano. As maiores porcentagens de extrativos totais foram obtidas ao utilizar acetona como solvente. Os extratos obtidos em acetona e tolueno:etanol foram ressuspensos em diclorometano, para avaliação do teor de extrativos lipofílicos. As porcentagens desses extrativos foram semelhantes às obtidas com diclorometano ou clorofórmio, em extrações diretas. Os extratos foram analisados por espectroscopia no infravermelho, para identificação dos principais grupos funcionais dos constituintes extraídos.

Palavras-chave: Madeiras de eucalipto, solventes, extrativos e espectroscopia no infravermelho.

METHODOLOGY OF EXTRACTION AND DETERMINATION OF EXTRACTIVE CONTENTS IN EUCALYPT WOODS

ABSTRACT – The extractives content in eucalypt woods were evaluated using direct extractions with acetone, mixture of toluene:ethanol (2:1), chloroform and dichloromethane. The largest percentages of extractives were obtained using acetone as solvent. The extracts obtained in acetone and toluene:ethanol were dissolved in dichloromethane to establish the percentage of lipophilic extractives. The percentages of these extractives were similar to those obtained with dichloromethane or chloroform by direct extractions. The extracts were analyzed by infrared spectroscopy to identify the main functional groups.

Keywords: Eucalypt woods, solvents, extractive and infrared spectroscopy.

1. INTRODUÇÃO

A madeira é constituída por celulose, lignina e hemiceluloses como componentes estruturais e por diversos compostos não pertencentes à parede celular, denominados de extrativos (SJÖSTRÖM e ALÉN, 1998; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000). Esse termo se refere a substâncias de baixa ou média massa molecular, que podem ser extraídas em água ou solventes orgânicos.

Os constituintes da madeira solúveis em água são principalmente alguns sais ou minerais inorgânicos, açúcares e polissacarídeos. Os compostos solúveis em solventes orgânicos pertencem às classes dos ácidos e ésteres graxos, álcoois de cadeia longa, esteróides, compostos fenólicos e glicosídeos (SJÖSTRÖM e ALÉN, 1998; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000; FREIRE et al., 2002; SUN e TOMKINSON, 2003; MORAIS et al., 2005).

¹ Recebido em 08.03.06 e aceito para publicação em 03.09.2006.

² Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais. E-mail: <flavianosilverio@yahoo.com.br>.

³ Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 Viçosa-MG. E-mail: <lcab@ufv.br>.

⁴ Departamento de Engenharia Florestal da UFV. E-mail: <jlgomide@ufv.br>.

⁵ Departamento de Informática da UFV. E-mail: <fpreis@dpi.ufv.br>.

⁶ Departamento de Química da UFMG. E-mail: <dorila@zeus.qui.ufmg.br>.



NOTE

Flaviano Oliveira Silvério · Luiz Cláudio Almeida Barbosa
Armando J. D. Silvestre · Dorila Piló-Veloso
José Lívio Gomide

Comparative study on the chemical composition of lipophilic fractions from three wood tissues of *Eucalyptus* species by gas chromatography-mass spectrometry analysis

Received: September 20, 2006 / Accepted: April 18, 2007

Abstract The chemical compositions of lipophilic fractions from *Eucalyptus urograndis* and *Eucalyptus urophylla* cultivated in Brazil and *Eucalyptus camaldulensis* from Mexico were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) before and after alkaline hydrolysis followed by derivatization. In all fractions, fatty acids (including small amounts of α - and ω -hydroxy fatty acids) and sterols were the most abundant components followed by smaller amounts of long-chain aliphatic alcohols, phenolic acids, and hydrocarbons. The presence of steroid esters and triacylglycerols in all three species was indirectly confirmed by the increased amount of fatty acids and sterols (mainly β -sitosterol) in the hydrolyzed fractions compared with the corresponding nonhydrolyzed fractions. The amount of lipophilic compounds (mainly fatty acids and sterols) identified in hydrolyzed fractions of *E. urograndis*, *E. camaldulensis*, and *E. urophylla* corresponded to 1921, 1915, and 634 mg kg⁻¹ of dry matter, respectively. The lower abundance of fatty acids and sterols in the fractions from *E. urophylla* indicates that problems related to pitch formation will be less severe for this species than for the other two.

Key words Lipophilic extract · Pitch · *Eucalyptus camaldulensis* · *Eucalyptus urograndis* · *Eucalyptus urophylla*

F.O. Silvério · L.C.A. Barbosa (✉)
Department of Chemistry, Federal University of Viçosa, Viçosa
36571-000, Brazil
Tel. +55-31-3899-3068; Fax +55-31-3899-3065
e-mail: lcab@ufv.br

F.O. Silvério · D. Piló-Veloso
Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte 31270-901, Brazil

A.J.D. Silvestre
CICECO and Department of Chemistry, University of Aveiro,
Aveiro 3810-193, Portugal

J.L. Gomide
Department of Forest Engineering, Federal University of Viçosa,
Viçosa 36571-000, Brazil

Introduction

Hardwood species are presently the most important source of wood for pulp production. European white birch (*Betula pendula*) is the dominant species in North European countries whereas *Eucalyptus* species (mainly *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus grandis*, and *Eucalyptus urograndis*) are dominant on the Iberian Peninsula and in South America.¹ The increasing interest in wood from *Eucalyptus* species is due to their rapid growth and their interesting properties in terms of pulping, bleaching behavior, and final pulp quality.²⁻⁵

In recent years, the study of the composition and behavior of *Eucalyptus* wood tissues has been mainly focused on *E. globulus*, the dominant species cultivated on the Iberian Peninsula. Recently, the major features of *E. globulus* wood extractives⁴ and macromolecular components⁵ have been reviewed. Among *E. globulus* components, the lipophilic extractives fraction has been discussed in a significant number of publications⁶⁻¹⁵ due to its impact on the formation of pitch deposits,^{10,16,17} and also because these components might contribute to the consumption of bleaching chemicals.^{4,5,18-20} For *E. globulus*, this lipophilic fraction is mainly composed of fatty acids and alcohols, fatty acid esters, triacylglycerols, hydrocarbons, and sterols.^{6-14,19}

Although the information gathered for *E. globulus* might be relevant to design strategies to prevent pitch episodes in bleached pulp mills operating with other *Eucalyptus* species, it is well known that for the *Eucalyptus* genus there are strong variations in the chemical composition among and within species and with geographic location.^{11,13}

The growing interest in the use of *Eucalyptus* for pulp production in Brazil has promoted research activities in the clone and genetic selection, and is aiming to improve the quality and productivity of Brazilian *Eucalyptus* forests.²¹⁻²³ In this perspective, detailed knowledge of the chemical composition of the lipophilic fraction of wood extractives from the *Eucalyptus* species cultivated in Brazil (*E. grandis*, *E. urophylla*, and *E. urograndis*) will be an important con-

CHARACTERIZATION OF LIPOPHILIC WOOD EXTRACTIVES FROM CLONES OF *Eucalyptus urograndis* CULTIVATED IN BRAZIL

Flaviano O. Silvério^{a,b}, Luiz C. A. Barbosa^{a*}, Célia R. A. Maltha^a, Armando J. D. Silvestre^c, Dorila Pilo-Veloso^b and José L. Gomide^d,

The chemical compositions of the lipophilic extractives from four clones of *Eucalyptus urograndis* cultivated in Brazil were studied by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) before and after alkaline hydrolysis. The four *E. urograndis* clones showed similar amounts of dichloromethane soluble (lipophilic) extractives (0.38-0.55% w/w). The major groups of compounds identified in the lipophilic fraction of extractives consisted mainly of fatty acids (mainly palmitic linoleic and oleic acids and small amounts of α - and ω -hydroxyacids), steroids (mainly β -sitosterol, β -sitostanol), followed by minor amounts long chain aliphatic alcohols, hydrocarbons and aromatic compounds. The relative abundances of these groups were similar for three of the clones with exception of the clone Ugc, which was shown to have much higher amounts of fatty acids and sterols. The high amounts of extractives found in these clones, and particularly of Ugc, when compared with other *Eucalyptus* species, suggests an increased risk of pitch formation during bleached pulp production.

Keywords: Lipophilic extractives, *E. urograndis*, Pitch, GC-MS analysis, Fatty acids, Steroid.

Contact information: a: Department of Chemistry, Federal University of Viçosa, 36570-000, Viçosa, Brazil; b: Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, Brazil; c: CICECO and Department of Chemistry, University of Aveiro, 3810, Aveiro, Portugal; d: Department of Forest Engineering, Federal University of Viçosa, 36570-000, Viçosa, Brazil; *Corresponding author: lcab@ufv.br

INTRODUCTION

Eucalyptus wood is at the present the most important short fiber source for pulp and paper production in Brazil due to its rapid growth and abundance throughout the country (Shatalov et al. 1999), as well as to its excellent pulp properties (Back and Allen 2000; Hillman 2002). Interest in the use of *Eucalyptus* species for pulp production has furthered research related to the chemical composition of this type of wood, aiming to improve the quality of clone plantations by means of genetic selection, considering especially the wood bulk chemical characteristics and the physico-mechanical properties of the ensuing bleached kraft fibres (Gonçalves et al. 2001; Caineta et al. 2003a, 2003b).

In the last few years the study of the composition and behavior of *Eucalyptus* wood has been mainly focused on *E. globulus*, the dominant species cultivated in the Iberian Peninsula. Recently, the major features of *E. globulus* wood macromolecular



Effect of storage time on the composition and content of wood extractives in *Eucalyptus* cultivated in Brazil

Flaviano O. Silvério ^{a,b}, Luiz C.A. Barbosa ^{a,*}, Célia R.A. Maltha ^a, Paulo H. Fidêncio ^c, Mariluze P. Cruz ^a, Dorila P. Veloso ^b, Augusto F. Milanez ^d

^a Department of Chemistry, Federal University of Viçosa, 36570-009 Viçosa, MG, Brazil

^b Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

^c Federal University of Tocantins, 66.77402-970 Goiás, TO, Brazil

^d Company Suzano of Paper and Cellulose, 08613-990 Suzano, SP, Brazil

Received 1 June 2007; received in revised form 14 September 2007; accepted 15 September 2007

Abstract

Lipophilic wood extractives commonly referred to as pitch, cause significant problems for the pulp and paper industries. The reduction of these extractives is an important aspect that concerns industries around the world. In the present work the change in the amount and chemical composition of lipophilic extractives from *Eucalyptus* spp. stored for 20, 40, 60, 100, 140 and 180 days after harvesting was investigated. The results showed a decrease in extractives content with storage time, with the most significant decrease occurring 60 days after harvesting. In addition, fatty acids and sterols were the main classes of compounds responsible for the significant decrease in extractive content. Data were analyzed by principal component analysis. PC1 explains approximately 99% of the total variance, and β -sitosterol was the major compound responsible for the differentiation. These studies demonstrate that in terms of economical aspects, quality of the pulp and paper and minimization of pitch formation, the best period of wood storage is 60 days.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Pitch; Fatty acids; Sterols; PCA

1. Introduction

The search for higher quality products and more competitive prices have increased international competition in the paper and cellulose sector, consolidating and enlarging markets for industries of outstanding performance. Amongst the world's largest pulp and paper producers, Brazil has also promoted researches aimed at improving knowledge on raw materials, processing and final product on account of the growing economic interest (Almeida and Silva, 2001; Gonçalves et al., 2001; Caixeta et al., 2003a, 2003b).

The extractive content is considered an important quality parameter for cellulose pulp production (Sjöström and Allen, 1998; Gulichsen and Paulapuro, 2000; Hillman, 2002; Silvério et al., 2007a, 2007b). Although the amounts of wood extractives are small, they can negatively influence the process of pulp production and papermaking, since they may lead to the formation of pitch deposits (Sjöström and Allen, 1998; Back and Allen, 2000; Gutiérrez et al., 1998; Silvestre et al., 1999, 2005; Manji et al., 2005). Pitch problems are due to the deposition of lipophilic extractives and other materials possibly derived from wood on the surface of process equipment (Back and Allen, 2000; Gutiérrez et al., 2001; Gutiérrez and Del Río, 2005). These deposits agglomerate over time and tend to become released from the equipment and contaminate the pulp, lowering the quality of the final product (Gutiérrez et al., 1998, 2001; Del Río et al., 2000; Dorado et al., 2000a, 2000b;

* Corresponding author. Tel.: +55 031 3899 3068; fax: +55 031 3899 3065.

E-mail address: lcarb@ufv.br (L.C.A. Barbosa).

Data: Fri, 19 Oct 2007 08:56:02 -0300

Para: "flaviano silverio" <flavianosilverio@yahoo.com.br>

De: "by way of Luiz Claudio <lcab@ufv.br>" <sbqedit@iq.usp.br> Adicionar endereço

Assunto: [QN] - 187/07V2

REF.: 187/07V2

Ilmo(a).Sr(a).

Prof(a). Barbosa, Luiz Claudio

UFV Viçosa, MG

Prezado(a) Prof(a). Barbosa, Luiz Claudio,

Comunicamos a V.Sa. que seu manuscrito "A PIRÓLISE COMO TÉCNICA ANALÍTICA" [REF.: 187/07V2] foi aceito para publicação em Química Nova, com as correções pela editoria:

[] Corrigir as referências seguindo as normas da revista, verificando também as abreviações dos periódicos (vide home page da SBQ: <http://quimicanova.sbq.org.br>). Atenção especial a negritos e itálicos.

[X] Enviar arquivo de texto separado do arquivo contendo figuras, gráficos, tabelas etc. As figuras devem ser enviadas, preferencialmente, em origin, chemdraw ou corel. Os arquivos não podem ter marcas de correção.

[X] Reduzir/redesenhar as Figuras para 8,5 cm de largura total (equivalente a uma coluna da revista) - vide abaixo.

[] Se Figuras e Tabelas foram copiadas da literatura é necessário permissão de publicação emitida pela editora da revista ou livro.

Comentários do(a) Gerente Editorial:

Os Editores solicitam as seguintes correções, se forem possíveis:

1) redesenhar a Figura 6 na vertical, de forma a ocupar apenas uma coluna (largura total máxima de 8,5 cm);

2) nessa mesma figura, pode deixar só as ligações necessárias entre carbonos para mostrar o mecanismo? Agradeceremos muito se nos ajudar a economizar espaço na revista.

=====
Por favor, envie a versão final, através do sistema on line da QN, em formato Word e as figuras, se possível, em um dos programas indicados acima. Caso contrário, verificar nas Instruções para Autores outros programas/extensões aceitáveis.

Agradecemos o seu interesse, cooperação e compreensão. Em caso de dúvidas, por favor, entre em contato. Informações adicionais sobre formatação e estilo adotados pela QN, podem ser obtidos em <http://quimicanova.sbq.org.br>.

Atenciosamente,

Pricila Gil

SBQ - gerente editorial

Caixa Postal: 26037 - 05513-970 São Paulo - SP

Tel.: +55.11.30322299 - Fax.: +55.11.38143602

web: <http://quimicanova.sbq.org.br>

e-mail : sbqedit@iq.usp.br