

Efeito do material genético e tipo de solvente na quantificação de compostos solúveis da madeira em clones de *Eucalyptus*

Paulo Fernando Trugilho¹; Maíra Reis de Assis¹; Breno Assis Loureiro¹; Rodrigo Simetti¹; Laura Vitória Lopes Lima¹; Thaiza Aparecida Ferreira Rodrigues¹; Fabíola Magalhães Mendes¹

¹ Laboratório de Biomateriais e Energia da Biomassa da Universidade Federal Lavras e Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira – trugilho@ufla.br

Resumo: A quantidade de material extraído da madeira depende do solvente, genótipo e interação. O objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito de clones de *Eucalyptus* e o tipo de solventes na quantificação dos compostos solúveis da madeira. Dez clones de *Eucalyptus* foram utilizados no estudo. Os ensaios de solubilidade da madeira foram realizados utilizando-se os seguintes solventes: acetona, água fria, etanol e a sequência de extração em tolueno/etanol (2:1 v/v), etanol e água quente (sequência). Os resultados permitiram evidenciar que o efeito da interação (clone x tipo de solvente) foi significativo. A solubilidade da madeira na sequência de extração foi a que apresentou o maior valor médio em todos os clones, exceto para o clone 10, que apresentou maior solubilidade em acetona. Porém, o clone 10 não apresentou efeito significativo do tipo de solvente utilizado. A solubilidade da madeira em acetona apresentou o menor valor médio.

Palavras-chave: Extrativos, Água fria, Acetona, Etanol, Sequência de extração.

Effect of genetic material and solvent type on the quantification of soluble wood compounds in *Eucalyptus* clones

Abstract: The amount of material extracted from wood depends of the solvent, genotype and interaction. This research aimed to evaluate the effect of *Eucalyptus* clones and solvent type on the quantification of wood soluble compounds. Ten *Eucalyptus* clones were used in this study. The wood solubility tests were performed using the following solvents: acetone, cold water, ethanol and extraction sequence in toluene:ethanol (2:1 v/v), ethanol and hot water (sequence). The results showed that the interaction effect (clone x type of solvent) was significant. The wood solubility in extraction sequence was highest average value in all clones, except for clone 10, which presented greater solubility in acetone. However, clone 10 had no significant effect on type of solvent used. The wood solubility in acetone had lowest average value.

Keywords: Extractives, Cold water, Acetone, Ethanol, Extraction sequence.

1. INTRODUÇÃO

Os componentes químicos da madeira podem ser divididos em dois grandes grupos. O primeiro é o grupo de alta massa molecular ou polímeros que formam a parede celular: celulose, hemiceluloses e lignina. O segundo é o grupo de baixa massa molecular representada pelos extrativos e são associados à biodegradabilidade, cor e flamabilidade da madeira, além dos minerais (Chang et al., 2010 e Poletto, 2016).

Extrativos da madeira referem-se ao material que pode ser extraído por algum processo químico. Compõem grande número de compostos químicos, porém sua presença na madeira não é elevada, podendo variar de 3% a 7% nas coníferas e chegar de 6% a 10% nas folhosas. Estes valores podem variar com a época de colheita, material genético, entre outros fatores (Silvério, 2008). Estes compostos podem influenciar diversas propriedades da madeira, tais como o odor, coloração, permeabilidade, defesa contra patógenos, entre outras (Morais et al., 2005, Moreira et al., 2016). Também podem ser aproveitados para diversas finalidades, como na medicina, cosméticos e fármacos, etc. Segundo Shimoyama (1990) os extrativos podem ser determinantes na escolha do uso da madeira, pois, além de influenciar as propriedades organolépticas, podem afetar diversas outras propriedades, como a densidade, permeabilidade e retratibilidade (Philipp & D'Almeida, 1988). Em alguns casos os extrativos são indesejáveis, como na produção de celulose, pois diminuem o rendimento, aumentam o consumo de reagentes e prejudicam a qualidade da polpa celulósica (Sarto e Sansigolo, 2010). Podem ser indesejáveis também para o processamento da madeira, pois provocam desgaste nas serras por abrasão e corrosão (Trugilho et al., 2002). Entretanto, para a produção de energia, alguns extrativos ajudam a aumentar o poder calorífico e a ignição da madeira (Zanuncio et al., 2014 e Moulin et al., 2017), sendo, portanto, desejáveis.

Os extrativos podem ser obtidos utilizando-se a água ou solventes orgânicos específicos. Segundo Hillis e Brown (1978) no cerne são encontrados depósitos principalmente de estruturas fenólicas, enquanto que no alburno, em maior quantidade, a presença de substâncias de reserva como o amido e gorduras. A classificação dos extrativos está relacionada, principalmente, com suas características estruturais. Segundo Lima et al. (2007) e Esteves et al. (2011) esses compostos, normalmente, são formados por ácidos orgânicos, álcoois, aldeídos, ésteres, cetona, fenóis de baixa massa molecular, hidrocarboneto alifáticos e terpenos. Dependendo da polaridade do solvente utilizado, pode-se obter determinada classe de extrativos da madeira, seja apolar ou polar.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito de clones de *Eucalyptus* e o tipo de solventes na quantificação dos compostos solúveis da madeira.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Dez clones originados de diferentes cruzamentos foram utilizados no estudo (Tabela 1). Os materiais genéticos pertencem à empresa APERAM Bioenergia, que está localizada, em Itamarandiba, no estado de Minas Gerais. O plantio foi realizado com espaçamento de 3,0 m x 3,0 m e com idade de seis anos. O município de Itamarandiba possui coordenadas geográficas 17,86°S de latitude e 42,86°W de longitude. A precipitação média varia de 1150 a 1450 mm, a temperatura média anual do município é de 20,1°C e o clima é tropical de altitude Cfa, (Koppen) com duas estações bem distintas. Os solos que predominam na região são luvisolos férricos, ferralsolos ácidos e arenossolos.

Tabela 1 – Relação dos clones utilizados no estudo

Número	Clone	Cruzamento	Idade (anos)
1	AEC 2042	(<i>E. camaldulensis</i> x <i>E. grandis</i>) x <i>E. urophylla</i>	6
2	AEC 2136	<i>E. urophylla</i> x (<i>E. camaldulensis</i> x <i>E. grandis</i>)	6
3	AEC 2037	(<i>E. camaldulensis</i> x <i>E. grandis</i>) x <i>E. urophylla</i>	6
4	AEC 2068	<i>E. urophylla</i> x (<i>E. camaldulensis</i> x <i>E. grandis</i>)	6
5	AEC 2583	<i>E. urophylla</i> x <i>E. pellita</i>	6
6	AEC 2331	<i>E. urophylla</i> x (<i>E. camaldulensis</i> x <i>E. grandis</i>)	6
7	AEC 2630	<i>E. urophylla</i> x <i>E. pellita</i>	6
8	AEC 2034	(<i>E. camaldulensis</i> x <i>E. grandis</i>) x <i>E. urophylla</i>	6
9	AEC 1528	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	6
10	AEC 2115	<i>E. urophylla</i> x (<i>E. camaldulensis</i> x <i>E. grandis</i>)	6

Foram selecionadas cinco árvores por clone, totalizando um total de 50 árvores. As árvores selecionadas foram as mais representativas, além disso, evitou-se escolher as árvores próximas à bordadura do teste clonal. As árvores foram derrubadas e em seguida, foram extraídos discos de 2,5 cm de espessura na base (0%), 2, 10, 30, 50, 70 e 100% da altura comercial, considerada até o diâmetro mínimo de 3,0 cm (com casca). Os discos foram subdivididos em quatro cunhas, passando pela medula. Duas cunhas opostas, provenientes de todas as posições longitudinais, foram utilizadas para a coleta de material com plaina elétrica manual, na forma de maravalhas, formando uma amostra composta por árvore. Todos os materiais foram identificados, devidamente, acondicionados e encaminhados, para o laboratório de Energia da Biomassa Florestal, do departamento de Ciências Florestais, da Universidade Federal de Lavras.

Os ensaios de quantificação dos compostos solúveis da madeira foram realizados utilizando-se os seguintes solventes: acetona (solvente polar), água fria (solvente polar), etanol (solvente polar) e a sequência de extração em tolueno/etanol (2:1), etanol e água quente (sequência). Para a quantificação do teor de extrativos solúveis em acetona foi utilizada a norma TAPPI T280 pm-99,

enquanto que a extração com o etanol seguiu a recomendação da norma NBR 14853 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2010). Na extração utilizando a água fria a serragem foi colocada em becker de 500 ml e adicionado 400 ml de água destilada. A solução foi agitada, frequentemente, por 48 h. Após esse tempo, o material foi filtrado em cadinho de vidro com placa porosa (n° 2), colocado em estufa calibrada a $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$ até atingir massa constante e, por diferença, obteve-se a massa de extrativos. Esse ensaio foi realizado de acordo com a norma TAPPI T 12 wd-82. A determinação dos extrativos totais foi com a sequência de extração em tolueno/etanol (2:1), etanol e água quente, segundo a norma TAPPI T 204 cm-97. Após sequência de extração, os cadinhos com o material sem extrativos foram colocados em estufa calibrada a $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$ até atingirem a massa constante, sendo, posteriormente, pesados para determinação da massa do material sem extrativos. Em todas as extrações foram utilizadas 2,0 g a.s. de serragem que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retida na de 60 mesh.

Na avaliação da solubilidade da madeira foi adotado o delineamento inteiramente casualizado, disposto em esquema fatorial com dois fatores (clone e método de extração) e cinco repetições (árvores amostra). Para a comparação múltipla foi utilizado o teste de agrupamento de Scott-Knott em nível de 5% de significância.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resumo da análise de variância do delineamento experimental adotado está na Tabela 2. Observa-se que os efeitos principais e a interação foram significativos em nível de 1% de probabilidade. Interação significativa indica a existência de dependência entre os fatores, recomendando o seu desdobramento e avaliação de um efeito dentro do outro.

Tabela 2 – Resumo da análise de variância do delineamento experimental adotado

Fonte de Variação	GL	Quadrado Médio
Clone (C)	9	4,342762 **
Solvente (S)	3	44,578739 **
C x S	27	1,633942 **
Resíduo	160	0,287267
Total	199	-
Média (%)		3,77
CVe (%)		14,22

CVe = coeficiente de variação experimental; GL= graus de liberdade.

O desdobramento da interação com a avaliação do efeito de clone dentro do tipo de solvente encontra-se na Tabela 3. Observa-se que, dependendo do tipo de solvente, a solubilidade da madeira

apresentou uma classificação diferente dos clones. A solubilidade na água fria classificou os clones em apenas dois grupos, em etanol e a sequência em três grupos e em acetona em quatro grupos distintos. Ressalta-se que a composição dos grupos é variável em função do tipo de solvente utilizado. Este resultado é esperado, pois as substâncias extratáveis da madeira são solubilizadas em função da polaridade do solvente.

Na Tabela 3 verifica-se também que a sequência de extração em tolueno/etanol (2:1), etanol e água quente apresentou o maior valor médio, o que era esperado, pois utiliza mais de um tipo de solvente que vão extrair diferentes classes de extrativos (Sarto e Sansigolo, 2010). A solubilidade em acetona apresentou o menor valor médio, pois extrai os lipofílicos e alguns componentes hidrofílicos, como açúcares e compostos fenólicos (Sarto e Sansigolo, 2010). As maiores solubilidades em água fria ocorreram nos clones 9, 1 e 7, enquanto que em acetona o clone 10, no etanol os clones 9, 4 e 6 e na sequência os clones 4, 9, 1, 3, 7 e 6. O clone 9 se caracterizou entre os de maior solubilidade em todos os solventes utilizados, exceto na acetona, enquanto que o clone 5 está entre os de menor solubilidade, exceto na sequência de extração.

Tabela 3 – Valores médios e avaliação do efeito de clone dentro do tipo de solvente

Clone	Água Fria (%)	Clone	Acetona (%)	Clone	Etanol (%)	Clone	Sequência (%)
9	4,25 a	10	4,06 a	9	4,42 a	4	6,27 a
1	4,07 a	9	3,44 b	4	4,37 a	9	5,71 a
7	3,86 a	6	3,43 b	6	4,28 a	1	5,58 a
3	3,56 b	1	3,11 b	2	3,76 b	3	5,49 a
6	3,48 b	2	2,83 c	10	3,75 b	7	5,45 a
4	3,47 b	8	2,76 c	3	3,59 b	6	5,29 a
2	3,40 b	3	2,72 c	1	3,58 b	5	4,78 b
10	3,33 b	4	2,46 c	8	3,35 b	2	4,61 b
8	3,20 b	7	2,27 c	5	2,48 c	8	3,99 c
5	2,68 b	5	1,50 d	7	2,35 c	10	3,76 c
Média	3,53		2,86		3,59		5,09

Sequência: extração em tolueno/etanol (2:1), etanol e água quente. Valores médios seguidos de mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância.

O desdobramento da interação com a avaliação do efeito do tipo de solvente dentro de clone encontra-se na Tabela 4. Verifica-se que somente o clone 10 não apresentou efeito significativo do tipo de solvente utilizado e que o teor de compostos extratáveis da madeira na sequência de extração foi mais elevada e diferiu significativamente em todos os clones, exceto no clone 10.

Barbosa et al. (2005) encontraram valor médio do teor de extrativos em acetona de 1,75% na madeira do *Eucalyptus grandis* com 8,5 anos de idade, valor bem mais baixo que o obtido no presente trabalho. Soares et al. (2018), estudando a madeira de três espécies de eucaliptos aos 60 anos de idade, encontraram valores de extrativos em etanol:tolueno variando de 1,7 a 2,7%. Estes

resultados estão associados à diferença de material genético, o tipo de amostragem adotada e a idade dos materiais. Moreira et al. (2016) encontraram valores de extrativos solúveis em água fria variando de 2,0% (alburno) a 4,6% (cerne) na madeira de *Eucalyptus*. Paes et al. (2013) observaram valor médio de 5,65% (alburno) a 6,30% (cerne) para a solubilidade da madeira de *Eucalyptus* sp. com quatro anos de idade e procedente de plantio na Paraíba. Valor bem maior que o obtido no presente estudo, que deve estar associado à diferença de material genético, idade e local de plantio.

Tabela 4 – Valores médios e avaliação do efeito do tipo de solvente dentro de clone

Clone	Solubilidade (%)				
	Água Fria	Acetona	Etanol	Sequência	Média
1	4,07 b	3,11 c	3,58 c	5,58 a	4,08
2	3,40 b	2,83 c	3,76 b	4,61 a	3,65
3	3,56 b	2,72 c	3,59 b	5,49 a	3,84
4	3,47 c	2,46 d	4,37 b	6,27 a	4,14
5	2,68 b	1,50 c	2,48 b	4,78 a	2,86
6	3,48 c	3,43 c	4,28 b	5,29 a	4,12
7	3,86 b	2,27 c	2,35 c	5,45 a	3,48
8	3,20 b	2,76 b	3,35 b	3,99 a	3,32
9	4,25 b	3,44 c	4,42 b	5,71 a	4,45
10	3,33 a	4,06 a	3,75 a	3,76 a	3,73

Sequência: extração em tolueno/etanol (2:1), etanol e água quente. Valores médios seguidos de mesma letra nas linhas não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância.

4. CONCLUSÕES

Os resultados permitem concluir que:

- ✓ Existe efeito significativo da interação entre clone e tipo de solvente.
- ✓ A solubilidade da madeira em acetona e água fria foram as que classificaram os clones em maior e menor número de grupos, respectivamente.
- ✓ A solubilidade da madeira na sequência de extração em tolueno/etanol (2:1), etanol e água quente foi a que apresentou o maior valor médio em todos os clones, exceto para o clone 10, que apresentou maior solubilidade em acetona. Porém, o clone 10 não apresentou efeito significativo do tipo de solvente utilizado. A solubilidade da madeira em acetona apresentou o menor valor médio.
- ✓ O clone 9 apresentou a maior solubilidade média, enquanto que a menor foi no clone 5.

5. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Normas técnicas NBR 14853.

Brasília, DF, 2010. 3 p.

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

CHANG, T. C., CHANG, H. T., WU, C. L., et al., Influences of extractives on the photodegradation of wood, *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, p. 516-521, 2010.

ESTEVES, B.; VIDEIRA, R.; PEREIRA, H. Chemistry and ecotoxicity of heat-treated pine wood extractives. **Wood Science and Technology**, v. 45, n. 4, p. 661–676, 2011.

HILLIS, W. E.; BROWN, A. G. ***Eucalyptus for wood production***. Melbourne: CSIRO, 1978. 434 p.

LIMA, S.R.; OLIVEIRA, G.S.; MORAIS, S.A.L.; NASCIMENTO, E.A.; CHANG, R. Estudo dos constituintes macromoleculares, extrativos voláteis e compostos fenólicos da madeira de candeia - *Moquinia polymorpha* (LESS.) DC. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 17, n. 2, p. 145-155, 2007.

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**, Viçosa, MG, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005.

MOREIRA, E.L.; FAZION, H.; RIBEIRO, E.S. Variação dos teores de extrativos de três espécies florestais. **Biodiversidade**, v.15, n.2, p.163-172, 2016.

MOULIN, J. C.; NOBRE, J. R. C.; CASTRO, J. P.; TRUGILHO, P. F.; ARANTES, M. D. C. Effect of extractives and carbonization temperature on energy characteristics of wood waste in Amazon rainforest. **Cerne**, v. 23, n. 2, p. 209–218, jun. 2017.

PAES, J.B.; MEDEIROS NETO, P.N.; LIMA, C.R.; FREITAS, M.F.; DINIZ, C.E.F. Efeitos dos extrativos e cinzas na resistência natural de quatro madeiras a cupins xilófagos. **CERNE**, Lavras, v.19, n.3, July/Sept., 2013.

PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M.L.O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: IPT, 1988. 964 p.

POLETO, M. Effect of extractive content on the thermal stability of two wood species from Brazil, *Maderas. Ciencia y Tecnología*, v. 18, p. 435–442, 2016.

SARTO, C. e SANSIGOLO, C.A. Cinética da remoção dos extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante polpação Kraft. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 32, n. 3, p. 227-235, 2010.

SHIMOYAMA, V.R.S. **Variações da densidade básica e características anatômicas e químicas da madeira em *Eucalyptus* spp.** 1990. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais)-Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 1990.

SILVÉRIO, F.A. **Caracterização de extrativos de madeira de *Eucalyptus* e depósitos de pitch envolvidos na fabricação de celulose e papel.** 2008. 157 p. 54 Tese (Doutorado em Ciências - Química)-Universidade Federal Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SOARES, A.K.; LOURENÇON, T.V.; DELUCIS, R.A.; GATTO, D.A. Composição química e estabilidade dimensional da madeira de três eucaliptos. **Revista Matéria**, v.23, n.4, 2018.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. 1998-1999 TAPPI test methods. Atlanta: 1999. Disponível em CD-ROM.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 280 pm-99: acetone extractives of wood and pulp.** Atlanta, 1999. 3 p.

TRUGILHO, P.F.; MARCONDES, M.F.; LIMA, J.T.; MORI, F.A. Corrosão e desgaste químico das lâminas de aço utilizadas no desdobro da madeira. *CERNE*, Lavras, v. 8, n.2, p. 26-41, 2002.

ZANUNCIO, A.J.V.; CARVALHO, A.G.; TRUGILHO, P.F.; MONTEIRO, T.C. Extractives and energetic properties of wood and charcoal. *Rev. Árvore*, Viçosa, v.38, n.2, Mar./Apr., 2014.

