

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE TRES MADERAS EN LA PROVINCIA DE PINAR DEL RÍO, CUBA A TRES ALTURAS DEL FUSTE COMERCIAL Parte 3: *Eucalyptus saligna* Smith

U. Orea-Igarza; L. R. Carballo-Abreu; E. Cordero-Machado

Profesores Investigadores del Centro de Estudios Forestales. Universidad de Pinar del Río. Calle Martí # 270 final.
Correo-e: orea@af.upr.edu.cu, leilar@af.upr.edu.cu y ecordero@af.upr.edu.cu

RESUMEN

Se estudió la composición química de la madera de *Eucalyptus saligna* Smith, a tres alturas del fuste comercial, las muestras, utilizadas son procedentes de la Empresa Forestal de Macurijes, en la provincia de Pinar del Río, Cuba. Se determinaron los contenidos de celulosa, lignina, hemicelulosa, cenizas, así como las sustancias extraíbles en diferentes sistemas de solventes, empleando las Normas TAPPI. Se estudió mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) la celulosa de esta madera y mediante espectroscopia IR la celulosa y la lignina. Los resultados sugieren gran variabilidad en el contenido de sustancias extraíbles en los diferentes sistemas de solventes y en los contenidos de ligninas, aumentando con la altura del fuste, aunque la lignina aumenta aparentemente hacia el 85 % de altura del fuste comercial, los valores de las intensidades normalizadas de las absorciones IR disminuyen con la altura, sugiriendo una estructura menos reticulada en la parte superior y por tanto, más accesible químicamente, atribuidos a la influencia de los extraíbles fenólicos que interfieren en los altos contenidos de lignina. La celulosa demostró diferencias estructurales con la altura del fuste.

PALABRAS CLAVES: *Eucalyptus saligna* Smith, celulosa, lignina, extraíbles, composición química.

CHEMICAL COMPOSITION OF THREE WOOD IN PINAR DEL RÍO CUBA AT THREE HEIGHTS OF THE COMMERCIAL BOLE. Part 3: *Eucalyptus saligna* Smith

SUMMARY

The chemical composition of the wood of *Eucalyptus saligna* Smith was studied, to three heights of the commercial bole. The samples come from the Forestry Company of Macurijes, of Pinar del Río, province of Cuba. It was, determined the contents of cellulose, lignin, hemicelluloses, ashes, as well as the extractives substances in different solvents systems, using TAPPI Norms The Cellulose was studied by means Differential Scanning Calorimetric (DSC). Lignin was studied by means IR spectroscopy. The results showed great differences in the content of extractives substances increasing with the height of the bole, although the lignin increases apparently towards 85% of height of the commercial bole, the values of the standardized intensities of the IR absorptions less diminish with the height, suggesting a crosslinked structure in more accessible the upper part of the tree, due to the influence of the phenolic extractives in the lignin contents. The cellulose showed structural differences with the height of the bole.

KEY WORDS: *Eucalyptus saligna* Smith, cellulose, lignin, extractives; chemical composition.

INTRODUCCIÓN

Por ser el género *eucalyptus* tan representado en la naturaleza, es de esperar singulares variaciones en su composición química, el grado de expansión geográfica que ha alcanzado, aumentará considerablemente las variaciones que se puedan encontrar. Esto, ha permitido que se encuentre en la bibliografía mundial gran diversidad

de trabajos científicos dedicados al estudio de la composición química de este género, pero no son muchos los que han dedicado sus esfuerzos a realizar estudios concernientes a la variabilidad de la composición química con la altura del árbol. En este sentido se pueden encontrar trabajos realizados en Japón, Portugal, y España, entre otros.

Pereira y Araujo (1991), al estudiar la composición química del *E. globulus* Labill en España a seis alturas del fuste, encontró variaciones de la composición química de las sustancias extraíbles, encontrando también variaciones al estudiar la del *E. saligna* Smith, procedentes de esta misma región, atribuyendo este comportamiento a las características anatómicas de la fibra en esta madera.

Pereira (1988), publica un comportamiento similar, al estudiar la misma especie a diferentes alturas del fuste, a diferentes edades y en diferentes sitios, encontrando un aumento de las sustancias extraíbles y ligeras variaciones de los componentes de la pared celular con la edad del árbol, pero pequeñas variaciones a lo largo del fuste.

Ona *et al.* (1995 a) al estudiar los contenidos de lignina a lo largo del fuste se observaron variaciones, con valores que oscilan entre 21.6 y 42.8 %. Este autor realizó 10 mediciones a lo largo del fuste del árbol en el *E. globulus* Labill procedente de Australia. Resultados similares fueron observados al estudiar al *E. camaldulensis* a 12 alturas diferentes. (Yoshinaga *et al.*, 1993).

Ona *et al.* (1997) demostraron, que los contenidos de sustancias extraíbles para el *E. globulus* Labill y el *E. camaldulensis*, presentan diferencias porcentuales entre ambas especies, diferencias que disminuyen dentro del mismo árbol a las diferentes alturas estudiadas. Este autor sugiere, que este comportamiento está relacionado con las condiciones climáticas en que las plantas crecen, así como las propias características genéticas de cada especie en particular.

El objetivo del trabajo consiste en estudiar la composición química a tres alturas del fuste e inferir sobre las características estructurales de la lignina y la celulosa

de la madera de esta especie para su posible utilización como material fibroso.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplearon diez árboles de la especie *E. saligna* Smith con características morfológicas semejantes, en edades comprendidas entre 20 y 22 años, procedentes de la Empresa Forestal Integral de Macurije, de la provincia de Pinar del Río, Cuba. Los árboles con DAP promedio de 17 cm., altura total de 14 m, y una longitud del fuste comercial de 8 m, desarrollados en un suelo esquelético, de calidad II.

Se toman discos de 20 cm de longitud (incluye duramen y albura) al 25, 55 y 85 % de la altura del fuste comercial de cada árbol, los discos de cada una de las alturas correspondientes se reducen a aserrín, se homogenizan y se obtiene una muestra para cada una de las alturas, se tamizan para obtener partículas entre 0.4 y 0.6 mm, se secan al aire y se guardan para el análisis químico.

Se calcula el contenido de humedad según la Norma TAPPI T-264 cm- 97. (TAPPI, 1999)

Las determinaciones de los contenidos de sustancias extraíbles en diferentes sistemas de solventes se realizan en harina de madera sin extraer. Las determinaciones de los componentes de la pared celular se realizan en madera libre de extraíbles según la Norma TAPPI T-264 cm- 97. (TAPPI, 1999)

Las técnicas empleadas en el análisis químico para la madera de esta especie están referidas en la Parte I, (Composición química de la madera de *Corymbia citriodora*, a tres alturas del fuste comercial).

RESULTADOS

CUADRO 1. Composición química de la madera de *Eucalyptus saligna* Smith a tres alturas del fuste (25, 55 y 85 %).

Determinaciones (%)	25 %	55 %	85%
Solubilidad en tolueno etanol (2:1)	3.44 c	4.05 b	8.58 a
Solubilidad en etanol después de tolueno – etanol (2:1)	2.31 a	1.45 c	1.93 b
Solubilidad en agua 95 °C después de tolueno-etanol (2:1) y etanol al 95 %	0.24 c	0.29 b	0.54 a
Solubilidad en etanol	2.48 c	5.39 b	10.65 a
Solubilidad en agua temperatura ambiente	4.69 b	4.41 b	5.89 a
Solubilidad en agua a 95 °C	6.93 a	6.71 a	5.86 b
Solubilidad en NaOH 1 %	21.22 c	26.33 b	30.23 a
Pentosanos	19.20 a	14.15 c	14.85 a
Lignina insoluble en ácido	24.90 c	25.40 b	28.50 a
Celulosa	42.03 a	41.57 a	41.87 a
Hemicelulosas	33.14 a	32.56 a	29.79 a
Holocelulosas	75.15 a	74.65 b	71.50 c
Contenido de Sust. Minerales	0.26 ab	0.23 b	0.30 a

Nota: porcentajes con base en masa absolutamente seca. Letras diferentes indican diferencias estadísticas significativas entre medias según la prueba de Rango Múltiple de Duncan, Kruskal-Wallis y SNK para $\alpha < 0.05$.

CUADRO 2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para la celulosa de la madera de *E. saligna* Smith a tres alturas del fuste comercial (25, 55 y 85 %).

Señal	Alturas		
	25 %	55 %	85 %
∂Temperatura (°C) ΔH (J/g)	145.6+107.0	143.6+81.5	143.5+58.3
• Temperatura (°C) ΔH (J/g)	343.8+473.2	302.5+20.2	279.0+32.6
÷ Temperatura (°C) ΔH (J/g)	-	356.3-40.7	351.3-63.2

CUADRO 3. Asignación de las bandas del espectro infrarrojo de ligninas de eucalipto

Núm.	ASIGNACIÓN	cm ⁻¹
1	v OH (enlace de hidrógeno)	3,423±14
2	v =C-H anillo aromático	3,010 h
3	v _{as} CH ₂ (guaiacil - siringil)	2,936±1
4	v _s CH ₂ (guaiacil - siringil)	2,840±1
5	v C=O cetona no conjugada y éster aromático	1,712±3
6	v C=O cetona arílica p-sustituida (guaiacil)	1,670 h
7	v C=C anillo aromático	1,610±2
8	v C=C anillo aromático (guaiacil – siringil)	1,501±3
9	δ _{as} CH ₂	1,457±1
10	v C=C anillo aromático (guaiacil – siringil)	1,424±1
11	δ _s CH ₂	1,370 h
12	δ C-OH fenólico	1,340 h
13	v _s N anillo siringílico y n C-O	1,314±1
14	a) v _s N anillo guayacílico y n C-O b) v _{as} C-O-C éster aromático	1,285±3
15	v _s N anillo siringílico y n C-O	1,225±3
16	v _s C-O-C éster aromático	1,107±1
17	a) δ C-H anillo aromático guayacílico b) δ C-OH alcohol primario	1,024±1
18	γ =CH anillo aromático (guaiacil – siringil)	913±1
19	γ =CH anillo aromático (guaiacil – siringil)	866±6

Claves:n: Vibración de valencia del enlaced: Vibración de doblaje en el plano del grupo funcionalg: Vibración de doblaje fuera del plano del grupo funcionalN.: Ciclo glucopiranosícoas: asimétricos: simétrico

CUADRO 4. Intensidades normalizadas de las absorciones ir de la lignina de madera de eucalipto

Núm.	Muestra (altura)	IN	% Lignina
7	E. saligna Base. (25%)	110.6652	24.90
8	E. saligna Medio. (55%)	104.5410	25.40
9	E. saligna Ápice. (85%)	94.6055	28.50
	Promedio	103.2706	26.26
	Desviación estándar	11.4620	2.53

DISCUSIÓN

En el Cuadro 1 se aprecia que para esta especie las sustancias solubles en tolueno-etanol (2:1) presentan diferencias estadísticas significativas para las tres alturas

del fuste comercial, evidenciando un aumento marcado de las sustancias de baja polaridad con la altura, atribuidas a ceras, grasas, aceites, terpenos y terpenoides. Las sustancias solubles en etanol al 95 % después de la extracción con tolueno-etanol (2:1) manifiestan diferencias estadísticas significativas a las tres alturas del fuste comercial del árbol. En la extracción en etanol al 95 % directamente de la madera los mayores valores se encuentran al 85 % de la altura del fuste comercial con diferencias estadísticas significativas a las tres alturas estudiadas.

La disminución porcentual de las sustancias extraíbles en etanol al 95 % después de la extracción con tolueno-etanol (2:1) puede asociarse a la extracción previa realizada. El aumento sugiere que a medida que aumenta

la altura del fuste comercial van apareciendo compuestos de relativa polaridad entre los que probablemente se encuentran también sustancias fenólicas.

Se observa además, que en la extracción en agua a 95 °C después de tolueno-etanol (2:1) y etanol al 95 %, los mayores valores se presentan a la mayor altura estudiada, mostrando diferencias estadísticas significativas a las tres alturas del fuste, sugiriendo que la parte superior es más rica en sustancias fenólicas, monosacáridos libres, oligosacáridos y sustancias polares, resultados semejantes fueron obtenidos por Pereira (1988), Pereira y Araujo (1991) para el *E. globulus* Labill en Portugal.

Las sustancias solubles en agua a temperatura ambiente extraídas directamente de la madera, manifiestan diferencias estadísticas significativas con la altura del fuste. Al aumentar la temperatura aumenta la solubilidad con diferencias estadísticas significativas.

Las sustancias solubles en NaOH al 1 % aumentan considerablemente con la altura del fuste comercial, con diferencias estadísticas significativas para las tres alturas estudiadas. Este aumento sugiere una alta presencia de sustancias ácidas y polares como: fenoles, polifenoles y kinos, (derivados de compuestos fenólicos elaborados durante el metabolismo secundario de la planta) los que han sido citados por Hillis (1984); Pereira (1988) y Ona, (1995b) para estas especies.

El contenido de pentosanos muestra los mayores valores porcentuales al 25 % de altura, con y los menores valores al 55 %, mostrando diferencias estadísticas significativas entre las tres alturas del fuste comercial estudiado.

La lignina manifiesta un aparente aumento con la altura del fuste comercial, con diferencias estadísticas significativas para las tres alturas del fuste, valores que se encuentran en correspondencia con los publicados por D'Almeida (1988) para esta especie.

Este resultado está asociado a la mejor accesibilidad química que se presenta en el tejido joven, por lo que es posible extraer mayores cantidades de lignina en la parte superior: no así en la parte inferior, que la madera se encuentra con mayor grado de lignificación (lignina más reticulada), resultados que se comprueban mediante espectroscopia IR (Cuadro 3) al presentar los menores valores de IN para esta especie al 85 % de altura del fuste comercial, sin descartar las posibles interacciones que pueden ocasionar los extraíbles fenólicos (Poo, 1995).

Resultados semejantes han sido obtenidos para el *E. regnans* por Steward *et al.* (1951), citado por Bland, (1985). Crawford, *et al.* (1972) al estudiar el *E. delegatensis*, sugiere una explicación semejante, al encontrar que la

lignina puede presentar también un aumento radial, hacia el centro, a la misma altura y una disminución con la altura del fuste comercial.

Los resultados del estudio de los contenidos de celulosa no muestran diferencias estadísticas significativas a lo largo del fuste comercial para esta especie. Estos resultados se encuentran en correspondencia con los publicados por Billerud, (1972), citado por Pereira (1991) para el *E. globulus* Labill a tres alturas diferentes del árbol.

Los contenidos de hemicelulosa no presentan diferencias estadísticas significativas a las tres alturas estudiadas, mientras los polisacáridos totales sí las muestran a las tres alturas del fuste comercial. Ambos resultados se encuentran relacionados con el comportamiento de la celulosa, según señala Bland (1985).

Las sustancias inorgánicas en la madera de *E. saligna* Smith sólo muestran diferencias estadísticas significativas entre el 55 y 85 % de la altura del fuste comercial, los que concuerdan con los datos publicados en Brasil por D'Almeida (1988) para esta misma especie a la misma edad.

El *E. saligna* Smith muestra gran variabilidad en su composición química a lo largo del fuste comercial estudiado, no se encontraron diferencias para los contenidos de celulosa y hemicelulosa, destacando los contenidos de sustancias solubles en los diferentes sistemas de solventes, y el aumento de los contenidos de lignina con la altura del árbol.

El comportamiento térmico de la celulosa sugiere que para las tres alturas la señal 1, puede ser asociada a la presencia de hemicelulosas, que pueden ser atribuidas a la fortaleza de los complejos polisacárido-polisacárido entre la celulosa y las hemicelulosas presentes. La agudeza de los picos al 25 % sugiere además posibles diferencias en composición de las hemicelulosas a las diferentes alturas, siendo más homogénea su composición al ser los picos más agudos, y más heterogénea al ser los picos más amplios. Esta diferencia estructural también es sugerida al observar los valores de las variaciones de entalpía (DH +), con valores diferentes a las alturas analizadas. Resultados que están de acuerdo con los obtenidos por Eickner (1962); Agustín (1963, 1964); Kosik (1968); Beal (1969); citados por Herrera (1988), los que estudiaron la descomposición térmica de la madera y sus componentes individuales. Los resultados demuestran un comportamiento térmico diferente para las alturas estudiadas, lo que evidencia diferencias estructurales.

Análisis infrarrojo de la lignina de la madera

En el Cuadro 3 se muestra la asignación de las frecuencias de grupo características más importantes en

los espectros Infrarrojo de las muestras de lignina de eucalipto, que desde el punto de vista cualitativo no presentan diferencias. Las absorciones características asignadas se pueden clasificar como absorciones características del grupo O-H (bandas Núm. 1, 12, 17b), absorciones características del grupo CH₂ (bandas Núm. 3, 4, 9, 11), absorciones características de anillos aromáticos (bandas Núm. 2, 7, 8, 10, 13, 14a, 15, 17a, 18, 19), absorciones características de ésteres aromáticos (bandas Núm. 14b y 16), absorciones características de grupo carbonilo (bandas Núm. 5 y 6)

Las absorciones que muestran los espectros IR se corresponden con las estructuras "guaiacil-siringílicas", presentes en todas las ligninas de latifoliadas. No se aprecian bandas de hemicelulosas por lo que, de estar presentes, su concentración es comparativamente baja con respecto a la de la lignina.

Análisis comparativo.

Para comparar los contenidos de lignina en las muestras, se calculan las intensidades normalizadas de la banda Núm. 8, en los espectros IR de la lignina a las tres alturas del fuste.

La absorción Núm. 8 se asigna a una vibración de valencia del anillo aromático, muy característica desde el punto de vista espectroscópico, que se refiere (Sarkanen, 1971; Hergert, 1971; Rodríguez, 1998) como muy peculiar de la lignina.

Los datos del Cuadro 4 nos indican que para el *E. saligna* Smith, el porcentaje de lignina aumenta aparentemente hacia el ápice (85 % de altura del fuste comercial), pero los valores de las intensidades normalizadas de las absorciones IR disminuyen con la altura, sugiriendo una estructura menos reticulada en la parte superior y por tanto más accesible químicamente, de ahí los valores más elevados, donde además no se descarta la influencia de los extraíbles fenólicos que interfieren en los contenidos de lignina.

Por otro lado, la banda del espectro de absorción IR correspondiente a la región de 1500 cm⁻¹, explica los resultados que se exponen al analizar las variaciones de los porcentajes de lignina con la altura del árbol, lo cual evidencia que esta lignina es menos reticulada y sugiere menor grado de polimerización de las unidades monoméricas que la componen. Estos resultados se relacionan con los obtenidos por Carballo (1990) donde en árboles de mayores edades los contenidos de lignina resultaban menores ya que al presentarse un mayor grado de reticulación la accesibilidad química disminuye y los contenidos porcentuales son menores aunque su masa molecular sea mayor.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su gratitud a la UPR de Pinar del Río por el financiamiento del proyecto de investigación. Al Instituto de Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA), en la Ciudad de la Habana, Cuba y a las personas de ese mismo Instituto, Dr. Amaury Álvarez Delgado, Lic. Adys Bermello y al Lic. Adolfo Brown por la ayuda en la realización de los análisis IR y DSC.

LITERATURA CITADA

- BLAND D., E. 1985. The composition and Analysis of eucalyptus wood Revista Appita, 38 (4): 291-294,
- CARBALLO L., R. 1990. The influence of chemical composition and age of caribea pine wood (*Pinus caribea*) on the physical and mechanical properties as well as on the yield of sulfite pulp. Faculty of wood Technology, University College of Forestry and wood Technology. Dissertation Thesis of the degree of CSc Zvolen. Rep. Eslovaca.,
- CRAWFORD I., A.; PRENTICE F., J.; TURNER C., H. 1972. Revista Appita 25 (5): 355.
- D'ALMEIDA M., L. O. 1988. Composição Química dos Materiais Lignocelulosicos. In. Papel e Celulosa, Tecnologia da Fabricação da Pasta celulosa... IPT Sao Paulo. Brasil: 45-54.
- HERRERA, H. A.; VELES S., I.; VERGNET A., M. 1988. Pirólisis de maderas argentinas, Instituto Tecnología de la madera, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Argentina.
- HILLIS W., E.; BROWN A., G. 1984. Eucalypts for wood production. Academic Press. CSIRO. Australia.
- ONA, T.; SONODA, T.; ITO, K.; SHIBATA, M. 1997 Relationship of lignin content, lignin monomeric composition and hemicellulosic composition in the same trunk sought by their within tree variation in *E.camaldulensis* and *E.globulus*, Holzforshung 51: 396-404.,
- ONA, T.; SONODA, T.; ITO, K.; SHIBATA, M. 1995b. Japan, Tappi 49: 1227.
- ONA, T.; SONODA, T.; ITO, K.; SHIBATA, M.; TAMAI, Y.; KOJIMA, Y.; JAPAN 1995. a Tappi 49: 1567.
- PEREIRA, H. 1988. Variability in the chemical composition of plantation Eucalypts (*E. globulus* Labil.). Wood and Fiber Science. 20 (1): 82-90.
- PEREIRA, H.; ARAÚJO, C. 1991. Raw material quality of fast grown *Eucalypts globulus* during the first year IAWA bull 11(4): 421-427,
- POO CHOW. 1995. Chemical composition of five 3 years-old hardwood trees, Wood and Fiber Science, Society of Wood Science and Technology.,
- RODRÍGUEZ, J.; FAIX, O.; PEREIRA, H. 1998. Determination of lignin contents of *E.globulus* wood Using FTIR spectroscopy, Holzforchung 52(1) 46-50.
- SARKANEN K., V.; LUDWIG C., V. 1971. Definition and Nomenclature. In: Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions. (Sarkanen K.V. y C.H. Ludwig, ed.), Wiley-Interscience, New York, :1-18.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. 1999. TAPPI Test Methods; TAPPI Press, Atlanta, GA.
- YOSHINAGA, A.; FUJITA, M.; SAIKI, H. 1993 Composition of lignin building units and neutral sugar in Oak Xilem tissue. Mokussai Gakkaishi 39: 621-627.