



Revista Árvore

ISSN: 0100-6762

r.arvore@ufv.br

Universidade Federal de Viçosa

Brasil

Oliveira Silvério, Flaviano; de Almeida Barbosa, Luiz Cláudio; Lívio Gomide, José; Pinheiro Reis, Fernando; Piló-Veloso, Dorila

Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto

Revista Árvore, vol. 30, núm. 6, novembro-dezembro, 2006, pp. 1009-1016

Universidade Federal de Viçosa

Viçosa, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48863016>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

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

Palavras-chave: Madeiras de eucalipto, solventes, extractivos 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 extractivos (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: <fpreat@dpi.ufv.br>.

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

Embora o teor de extrativos lipofílicos não exceda a 2% da massa da madeira seca, na maioria delas a remoção total desses compostos nem sempre é alcançada com sucesso, nas condições em que o cozimento da madeira é realizado para fins de 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 de “pitch”. A permanência da menor quantidade possível desses 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., 2006; GOMIDE et al., 2005).

A formação do “pitch” e suas incrustações nas indústrias de celulose e papel provocam redução na produção, aumento de gastos com manutenção dos equipamentos e expressivo aumento de imperfeições no produto final, o que acarreta queda de qualidade do mesmo (DEL RIO 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).

Por causa dos sérios problemas que os depósitos de “pitch” causam para a indústria de papel e celulose, as empresas consideram o teor de extrativos como importante parâmetro de qualidade na seleção da madeira para produção 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 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 às saúdes humana e ambiental. Já a acetona, apesar de não oferecer praticamente nenhum 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, por exemplo o uso das misturas de solventes como 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 solventes 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 acetona para a avaliação do teor de extrativos de madeira, com o objetivo de auxiliar o processo de seleção dos clones ou a tomada de decisões sobre vários aspectos técnicos durante o processo de polpação. No entanto, o método de extração com diclorometano tem sido fortemente combatido por não correlacionar com os problemas enfrentados com “pitch” nas fábricas de papéis e celulose, o que indica 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 (2004), o Brasil ocupa a sétima posição mundial entre as empresas do ramo, sendo responsável pela produção de aproximadamente oito milhões de toneladas de polpa de celulose em 2004. Entretanto, apesar da importância do setor, nenhum trabalho minucioso foi realizado visando comparar diferentes solventes para determinação do teor de extrativos em madeiras de 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. O presente trabalho visou avaliar a influência de diferentes solventes e do tempo de extração na determinação do teor de extrativos lipofílicos em madeiras de eucalipto.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Procedência da 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 e a de *E. camaldulensis* foi proveniente de plantios, com mais de 12 anos de idade, localizados no México. Cinco clones de *E. urophylla* x *E. grandis* foram selecionados por apresentarem teores de extrativos muito diferentes, os quais foram 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 secados 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. 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 em 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, e obteve-se um resíduo que foi pesado. O procedimento foi repetido sucessivas vezes, e o extrativo obtido, coletado em intervalos de 2 em 2 h, até 12 h, e de 4 em 4 h até o tempo total de 24 h de extração.

2.3. Análise do teor de extrativos

Segundo 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 em quatro solventes diferentes (tolueno:etanol 2:1, acetona, clorofórmio e diclorometano) em aparelho tipo Soxhlet, por 6 h. O solvente foi removido sob pressão reduzida em evaporador rotatório, e os resíduos obtidos foram pesados para a determinação do teor de extrativos. Os extractos obtidos em acetona e tolueno:etanol foram ressuspensos em diclorometano (3 vezes em 3 mL), para remoção dos compostos lipofílicos. A fração apolar obtida do extracto 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).

2.4. Análise por espectroscopia no infravermelho

Todos os extractos 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 varreduras, com resolução de 4 cm⁻¹.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das extrações estão mostrados nas Figuras 1a e 1b. A acetona e a mistura tolueno:etanol (2:1) extraíram os maiores teores de extrativos em qualquer tempo, sendo semelhantes ao clorofórmio e ao diclorometano (Figura 1a).

A análise da Figura 1b indica que, nas primeiras duas horas de extração, a acetona extraiu 79,0% do extrato total e, após seis horas, extraiu 94,0%. A mistura tolueno:etanol, com 2 h, removeu 67,0% da massa total de extrativos e, com 6 h, foi extraído 95,0% do total. Observou-se que com 2 h de extração o clorofórmio extraia 81,0% do extrato total e, após 6 h de extração, 89,0% dos extrativos já haviam sido removidos. Com o tempo de extração de duas horas, o diclorometano extraiu 74% do total de extrativo e seis horas foram necessárias para extraer 80% do extrato total. Para obter 91,0% dos extrativos, foram necessárias 12 h de extração com diclorometano. Nota-se que a acetona e tolueno:etanol foram mais eficientes para remoção dos extrativos num período de 6 h.

Os resultados obtidos dos solventes tolueno:etanol, acetona, diclorometano, clorofórmio na determinação do teor de extrativos das sete amostras de eucalipto são apresentados no Quadro 1.

Os dados do Quadro 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. Na literatura foi verificado o mesmo comportamento das outras espécies de *Eucalyptus* (CRUZ et al., 2006; GOMIDE et al., 2005).

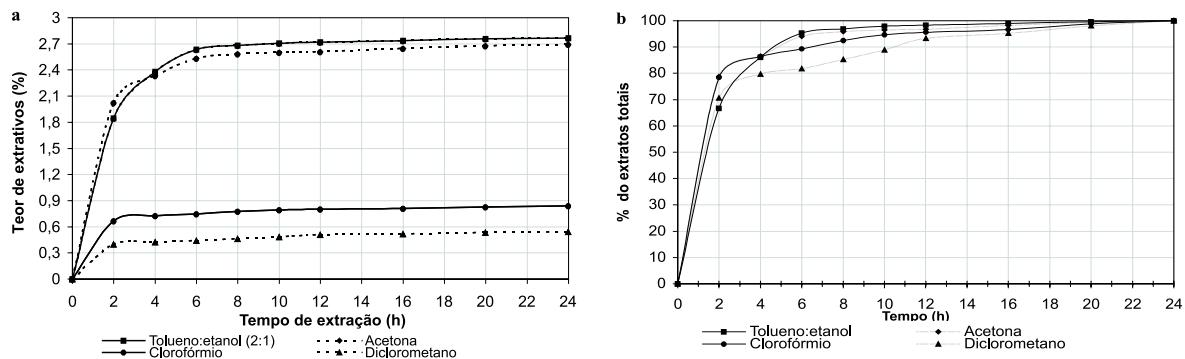


Figura 1 – Teores de extractivos de *E. urophylla* x *E. grandis* (clone E) obtidos em acetona, tolueno:etanol (2:1), clorofórmio e diclorometano, em função do tempo de extração (a); e porcentagem da extração (b), em função do tempo total (24 h).

Figure 1 – Percentages of extractives from *E. urophylla* x *E. grandis* (clone E) obtained in acetone, toluene:ethanol (2:1), chloroform and dichloromethane, in function of the time of extraction. (a); percentage of the extraction (b), in function of total time (24 hours).

Quadro 1 – Médias dos teores (% m/m) de extractivos na madeira de sete amostras de eucaliptos extraídas com diferentes solventes, durante 6 h

Table 1 – Averages of extractive content (% m/m) in wood of seven samples of eucalypt extracted with different solvents, for 6 hours

Extractos	Teores Médios de Extractivos para os Eucaliptos Testados					<i>E. urophylla</i>	<i>E. camaldulensis</i>		
	<i>E. urophylla</i> x <i>E. grandis</i>								
	Clone-A	Clone-B	Clone-C	Clone-D	Clone-E				
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 da mesma letra maiúscula nas linhas ou da mesma letra minúscula nas colunas não diferem entre si (Newman Keuls; $p > 0,05\%$).

Verificou-se que, para o *E. urophylla* x *E. grandis* (clone-A), a mistura de tolueno:etanol (2:1) foi mais eficiente para remoção de extractivos 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 estatisticamente semelhantes. Nas amostras de *E. urophylla* x *E. grandis* (clones C, D e E) e de *E. urophylla*, o solvente mais eficiente para extração foi a acetona, que extraiu 3,92; 2,16; 2,19; e 2,93% de substâncias, respectivamente.

Para estabelecer o melhor solvente para a determinação do teor de extractivos lipofílicos, verificaram-se todas as espécies de *Eucalyptus* apresentaram

teores de extractivos estatisticamente iguais nas extrações com diclorometano e clorofórmio. Assim, as quantidades dos extractos obtidos por esses dois solventes, seja por extração direta, a partir do tratamento com diclorometano dos extractos em acetona (DCM-A) ou tolueno:etanol (DCM-TE), foram estatisticamente iguais (Quadro 1). Apenas na amostra do *E. urophylla* x *E. grandis* (clone C) foi observado maior teor de extractivos 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%.

Notou-se que, à exceção da amostra de *E. urophylla* x *E. grandis* (clone A), a acetona foi o solvente mais eficiente ou equivalente à mistura tolueno:etanol na remoção dos extractivos totais. Para a determinação

do teor de compostos lipofílicos, o clorofórmio e DCM-A destacaram-se para duas amostras de *E. urophylla* x *E. grandis* (clone C e D), respectivamente (Quadro 1).

Esses resultados podem ser úteis para as indústrias de celulose e papel, por possibilitar a determinação do teor de extractivos totais e lipofílicos e, consequentemente, auxiliar a adoção de medidas que visam reduzir prejuízos causados pelos depósitos de "pitch".

3.2. Análise dos extractos por espectroscopia no infravermelho

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

Verificou-se que nas sete amostras de extractivos 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 no Quadro 1.

Na Figura 2 são apresentados os espectros no infravermelho obtidos para os extractivos solúveis em

diclorometano, clorofórmio, tolueno:etanol e acetona, para a amostra do *E. urophylla*. O espectro no infravermelho do extrato em diclorometano (Figura 2A) revelou absorções em 2954, 2919 e 2850 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 2500 a 3500 cm⁻¹ (n 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 1734 cm⁻¹ é função do estiramento da ligação C=O de éster. Além disso, a banda em 3397 cm⁻¹, proveniente do estiramento da ligação OH em alguns álcoois, como b-sitosterol, pode ser causada por esteróide, que normalmente está presente em maior quantidade em extractivos de madeira (SJÖSTRÖM e ALÉN, 1998). Verificou-se, ainda, a presença de bandas de pequena intensidade, em torno de 1606 e 1515 cm⁻¹, referentes ao estiramento da ligação C=C (SÓCRATES, 1979; SILVERSTEIN et al., 2002).

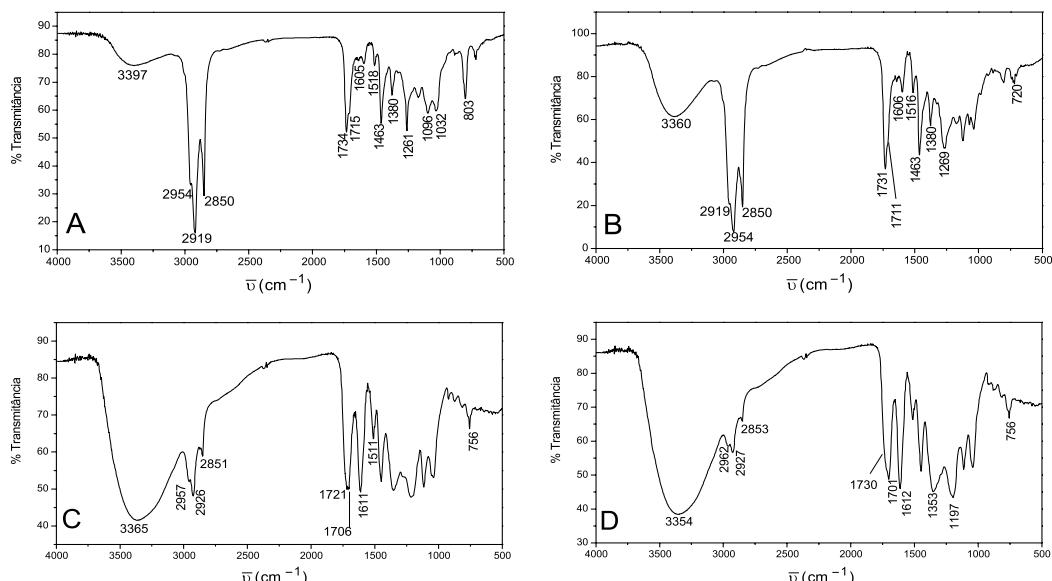


Figura 2 – Espectros no infravermelho de extractivos do *E. urophylla* obtidos em diclorometano (A), clorofórmio (B), tolueno:etanol (C) e acetona (D).

Figure 2 – Infrared spectra of extractives from *E. urophylla* obtained in dichloromethane (A), chloroform (B), toluene:ethanol 2:1 (C) and acetone (D).

Na Figura 2B é apresentado o espectro no infravermelho do extrato em clorofórmio, muito semelhante ao da Figura 2A, demonstrando que o clorofórmio extrai praticamente os mesmos compostos que o diclorometano.

Os espectros das Figuras 2C e 2D, correspondentes aos extractivos solúveis em tolueno:etanol e acetona, respectivamente, são muito semelhantes; porém, diferentes dos espectros da Figura 2AB. Como esses 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 banda intensa em 1706 cm⁻¹ (n C=O) que, associada à banda larga observada entre 2500-3500 cm⁻¹, evidenciam a presença de ácidos graxos na amostra. As bandas compreendidas no intervalo de 2840-2570 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 1700-1735 cm⁻¹, também presentes no espectro 2AB, indicaram a presença de ésteres. Em função da intensidade da

banda centrada em 3410 cm⁻¹, relativa ao estiramento O-H, pode-se deduzir que a amostra provavelmente apresenta, em sua constituição, outras substâncias hidroxiladas, a exemplo de 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 1611, 1510 e 1450 cm⁻¹, referentes ao estiramento da ligação C=C de compostos aromáticos, indicando que esses solventes extraíram maior quantidade dessa classe de compostos.

Na Figura 3 são mostrados os espectros no infravermelho dos resíduos insolúveis (A e B) e extractivos solúveis em diclorometano (C e D). Na Figura 3CD, observa-se semelhança. Nota-se, ainda, que essa figura é também similar à da Figura 2AB, indicando que o uso seqüencial de acetona/diclorometano ou tolueno:etanol 2:1/diclorometano e diclorometano resulta na extração dos mesmos compostos lipofílicos obtidos com a extração direta com diclorometano ou clorofórmio.

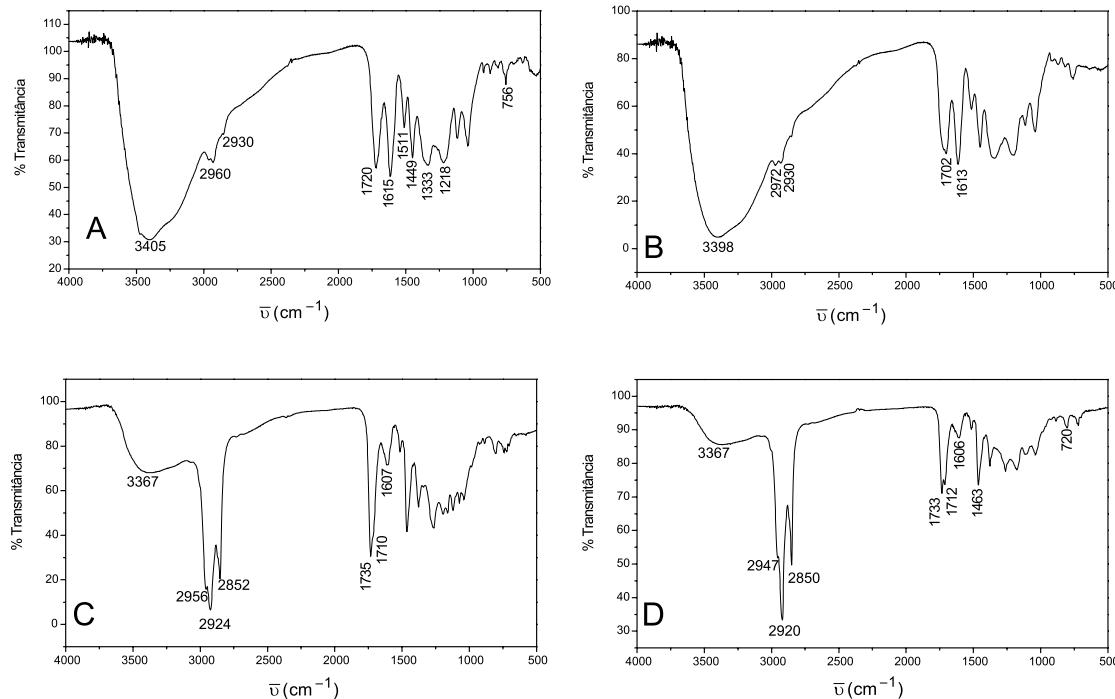


Figura 3 – Espectros no infravermelho de extractos de *E. urophylla* ressuspensos em diclorometano: obtidos em tolueno:etanol (A - fração polar e C - fração lipofílica) e acetona (B - fração polar e D - fração lipofílica).

Figure 3 – Infrared spectra of extractives from *E. urophylla* dissolved in dichloromethane: obtained in toluene:ethanol (A - polar fraction and C - lipophilic fraction) and acetone (B - polar fraction and D - lipophilic fraction).

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 perfil semelhante aos dos extractivos lipofílicos, em comparação com os espectros obtidos nas 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 com as extrações diretas em diclorometano e clorofórmio na maioria das amostras (Quadro 1).

A maior parte dos compostos pertencentes aos extratos obtidos em acetona ou tolueno:etanol possui caráter polar, e apenas uma pequena fração tem características lipofílicas.

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

O teor de extractivos lipofílicos pode ser determinado pelo diclorometano ou clorofórmio em extrações diretas ou, ainda, fazer determinação do teor de extractivos totais (acetona ou tolueno:etanol) e redissolvê-los em diclorometano.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelas bolsas de estudo e de pesquisa e pelo apoio financeiro. À Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), também pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL – BRACELPA. Números do setor. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br>>. Acesso em: 25 janeiro de 2004.

CRUZ, M. P. et al. Caracterização química do “pitch” em industria de celulose e papel de *Eucalyptus*. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 1-8, 2006.

DEL RIO, J. C. et al. Characterization of organic deposits produced in the kraft pulping of *Eucalyptus globulus* wood. **Journal of Chromatography**, v. 823, p. 457-465, 1998.

DORADO, J. et al. Elimination and detoxification of softwood extractives by white-rot fungi. **Journal of Biotechnology**, v. 80, p. 231-240, 2000.

FREIRE, C. S. R. et al. Lipophilic extractives of the inner and outer barks of *Eucalyptus globulus*. **Holzforschung**, v. 56, p. 372-379, 2002.

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

GOMIDE, J. L. et al. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, v. 29, n. 1, p.129-137, 2005.

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

GUTIÉRREZ, A. et al. Lipophilic extractives in process water during manufacturing of totally chlorine free kraft pulp from eucalypt wood. **Trends in Biotechnology**, v. 19, n. 9, p. 340-341, 2001.

MARTÍNEZ-ÍÑIGO, M. J. et al. Time course of fungal removal of lipophilic extractives from *Eucalyptus globulus* wood. **Journal of Biotechnology**, v. 84, p. 119-126, 2000.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* Parte 1 – Estudo dos constituintes macromoleculares e extractivos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005.

RICHTER, B. E. et al. Accelerated solvent extraction: a technique for sample preparation. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 6, p. 1033-1039, 1996.

SCHWANNINGER, M.; HINTERSTOISER, B. Comparison of the classical wood extraction method using a soxhlet apparatus with an advanced extraction method. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 60, p. 343-346, 2002.

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

SILVESTRE, A. J. D. et al. Chemical composition of pitch deposits from an ECF *Eucalyptus globulus* bleached kraft pulp mill: its relationship with wood extractives and additives in process streams. **Appita Journal**, v. 52, n. 5, p. 375-381, 1999.

SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking**. Berlin: Springer-Verlag, 1998. 316 p.

SÓCRATES, G. **Infrared characteristic group frequencies**. 2. ed. Canada: John Wiley & Sons, 1979. 300 p.

SPERANZA, M. et al. Eucalypt wood and pulp localization of sterols involved in pitch deposition using Filipin fluorescent staining. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 28, n. 9, p. 292-297, 2002.

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

SUN, X.; SUN, R. Spectroscopic characterization of extractives isolated with MTBE from straws. **Tappi Journal**, v. 2, n. 11, p. 23-26, 2002.

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

THURBIDE, K. B.; HUGHES, D. M. A rapid method for determining the extractives content of wood pulp. **Indian Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 3112-3115, 2000.

WALLIS, A. F. A.; WEARNE, R. H. Analysis of resin in eucalypt woods and pulps. **Appita Journal**, v. 52, n. 4, p. 255-299, 1999.