

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA CORTEZA DE TRES ESPECIES DE EUCALIPTOS, A TRES ALTURAS DEL FUSTE COMERCIAL. PARTE 2

Eucalyptus pellita F. MUELL

Chemical composition of bark of three species of eucalyptus to three heights of commercial bole. Part 2 Eucalyptus pellita F. Muell

Uvaldo Orea-Igarza, Elena Cordero-Machado, Noaris Pérez Díaz y Robert Gómez Marín
Universidad de Pinar del Río, Centro de Estudios Forestales, Pinar del Río - Cuba. E- mail: orea@af.upr.edu.cu
Recibido: 22-09-06 / Aceptado: 06-12-06

RESUMEN

Se estudió la composición química de la corteza de *Eucalyptus pellita* F. Muell, a tres alturas del fuste comercial, se utilizaron muestras procedentes de la Empresa Forestal Integral 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) y espectroscopia IR la celulosa de esta corteza. Los resultados sugieren gran variabilidad en los contenidos de sustancias extraíbles en los sistemas de solventes, agua a 95° C, NaOH al 1% y gran variabilidad en las sustancias minerales con la altura del fuste comercial; no mostrando este comportamiento con las sustancias solubles en hexano. La celulosa analizada mediante DSC e IR muestra una estructura menos reticulada en la parte superior del fuste, demostrando diferencias estructurales que pueden ser debido al grado de polimerización y cristalinidad de la misma.

Palabras clave: *Eucalyptus pellita* F. Muell, celulosa, lignina, extraíbles, DSC, IR.

ABSTRACT

The chemical composition of the bark of *Eucalyptus pellita* F. Muell was studied, to three heights of the commercial bole; the samples were used coming from the Forest Company of Macurijes, in the province of Pinar del Río, Cuba. Were determined the cellulose contents, lignina, hemicellulose, ash, as well as the extractive substances in different systems of solvents, using the TAPPI Norms. The bark's cellulose was studied by means of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and IR espectroscopy. The results suggest great variability in the contents of extractive substances in water at 95° C, NaOH to 1% and great variability in the mineral substances with the height of the commercial bole; not showing this behaviour with the soluble substances in hexano. The cellulose shows by means of the analysis of DSC and IR a structure less reticulated in the superior part of the bole, demonstrating structural differences that can be due to the polymerization degree and cristalinity of the same one.

Key words: *Eucalyptus pellita* F. Muell, bark, cellulose, lignin, extractives, DSC, IR.

INTRODUCCIÓN

El *Eucalyptus pellita* F Muell es un árbol, que crece en la zona de Pinar del Río, presenta abundancia y adaptabilidad y puede ofrecer apreciables volúmenes de madera por hectárea, es poco utilizado y la literatura refiere ser útil en la industria de celulosa y papel. No es posible decir que en Cuba se realice un amplio uso de las maderas de esta especie, y mucho menos el uso de la corteza, pues ello se ha restringido al uso de la madera para postes para tendido eléctrico, madera para combustible, construcción de casas para curado, cujes para tabaco, fabricación de muebles (chapas curvado-encolado). De acuerdo a datos ofrecidos por FAO (1999), las previsiones so-

bre la producción y consumo mundiales de productos forestales hasta el año 2010 tendrá un crecimiento con relación a 1996 del 24,6 % y dentro de todos los productos será la industria del papel y el cartón la que crecerá en mayor proporción con un 39% y un crecimiento anual del 2,4 %. Esta situación generará volúmenes de corteza apreciables.

En este sentido tienen una gran significación las investigaciones que se enmarcan en el conocimiento de diferentes residuos que puedan ser empleadas y/o bioconvertidos.

El presente trabajo consiste en estudiar la composición química de la corteza de la especie de *E. pellita* F. Muell a tres alturas del fuste comercial, e inferir sobre las características estructurales de la

celulosa para la posible utilización de este desecho como fuente de sustancias extractivas y material fibroso.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplearon diez árboles de la especie *E. pellita* F. Muell con características morfológicas semejantes, en edades comprendidas entre 20 y 22 años, procedentes de la Empresa Forestal Integral de Guanahacabibes, de la provincia de Pinar del Río, Cuba. Los árboles con DAP (diámetro a la altura del pecho) promedio de 18 cm, altura total de 15 m, y una longitud del fuste comercial de 10 m, desarrollados en un suelo esquelético, de calidad II.

Se tomó la corteza proveniente de discos de 20 cm de longitud al 25%; 55% y 85% de la altura del fuste comercial de cada árbol, las que se redujeron a partículas, se homogenizaron y tamizaron para obtener partículas entre 0,4 y 0,6 mm, secados al aire y guardados en frascos de cristal para su conservación y posteriores análisis. Se calculó el contenido de humedad según la Norma TAPPI T-12-os-75 (TAPPI, 1999).

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

Las técnicas empleadas en el análisis químico para la corteza de esta especie están referidas en la Parte N° 1 (Orea *et al.*, 2006).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el Cuadro 1, se puede observar los resultados del análisis de la composición química de la corteza de *E. pellita* F. Muell a tres alturas del fuste comercial (25%; 55%; 85%). Los resultados obtenidos del estudio de las sustancias solubles en hexano son muy similares para las tres alturas estudiadas sin diferencias estadísticas significativas. Este comportamiento podría estar asociado a las características genéticas de la especie, donde el fuste se encuentra completamente cubierto por una corteza áspera y persistente, (corteza externa), donde predominan las ceras, suberinas, cutina, sustancias de natura-

leza apolar que son solubles en hexano, en correspondencia con lo planteado por Guardiola y Amparo (1995).

Las sustancias solubles en agua a temperatura ambiente no presentan diferencias estadísticas significativas entre el 25% y 85%.

El porcentaje de sustancias solubles en agua a 95°C presenta diferencias estadísticas significativas a las tres alturas estudiadas y son superiores, cuando se comparan con los valores obtenidos en agua a temperatura ambiente, sugiriendo que la temperatura ejerce una influencia positiva en la solubilidad en agua de las sustancias polares presentes en la corteza de esta especie (Gary, 2004).

Estos resultados pudieran ser tomados en consideración dado que la extracción con agua constituye un método de obtención de taninos, compuestos abundantes en estas especies según datos publicados por Martínez- Luzardo (1989) y Stanley (2003).

Las sustancias solubles en etanol al 95% corroboran la presencia de sustancias polares, con diferencias estadísticas significativas del 85% con el 25% y 55% de la altura del fuste comercial estudiado.

Al 85% de la altura del fuste comercial se alcanzan los mayores valores medios porcentuales de las sustancias solubles en NaOH al 1% y los menores valores al 25% de la altura del fuste comercial, con diferencias estadísticas significativas para las tres alturas, evidenciando un aumento de las sustancias solubles en NaOH al 1% con la altura del fuste comercial, lo que sugiere que en la parte superior se encuentren mayores cantidades de compuestos fenólicos, polifenólicos y compuestos ácidos (Marquina *et al.*, 2005)

La lignina insoluble en ácido muestra valores máximos al 55% de la altura del fuste estudiado y los menores valores al 85%, mostrando el 85% de altura diferencias estadísticas significativas con el 25% y 55% de altura del fuste comercial, estos valores son elevados para este tipo de material lignocelulósico, los que pueden estar interferidos por la presencia de fenoles y polifenoles que no han podido ser extraídos previamente con los sistemas de solventes empleados para obtener el material libre de sustancias extraíbles y provocar reacciones de oxidación y/o condensación, influyendo así en los resultados, los que corresponden con los datos publicados por Poo (1995).

Los contenidos de celulosa son aparentemente elevados, alcanzando el valor máximo al 55% de la

Cuadro 1. Composición química de la corteza de *Eucalyptus pellita* F. Muell a tres alturas del fuste comercial (25%, 55%, 85%).

Determinaciones (%)	25%	55%	85%
Solubles en hexano	2,21 (a)	2,64(a)	2,67 (a)
Solubles en agua a temp. ambiente.	7,69(b)	8,69 (a)	7,82(b)
Solubles en agua a 95°C	13,97 (b)	13,43(c)	14,50 (a)
Solubles en etanol 95%	13,71(a)	13,27 (a)	12,40(b)
Solubilidad en NaOH 1%	30,84 (c)	33,57(b)	36,24 (a)
Lignina insoluble en ácido	32,80 (a)	33,12(a)	31,24 (b)
Celulosa	60,45 (a)	61,10(a)	58,45(b)
Holocelulosas	67,20 (b)	66,87(b)	68,75(a)
Sustancias minerales	4,56(a)	4,06(c)	4,36 (b)

Nota: porcentajes en base a 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 corteza de *E. pellita* F. Muell a tres alturas del fuste comercial (25%, 55% y 85%).

Señal	Alturas		
	25%	55%	85%
1. Temperatura (oC) ΔH (J/g)	141,2 + 86,0	145,1 + 77,8	150,5 + 85,9
2. Temperatura (oC) ΔH (J/g)	334,8 + 191,2	348,9 + 88,1	328,1 + 88,9
3. Temperatura (oC) ΔH (J/g)	351,5 - 25,0	-	358,6 - 34,9

Cuadro 3. Asignación de las bandas del espectro infrarrojo de la celulosa de corteza de eucalipto.

Nº	Asignación	cm. ⁻¹
1	v OH (polisacáridos)	3300 – 3400
2	vas CH ₂	2901±2
3	vs CH ₂	2870 h
4	v C=O	1736±2
5	δ OH (agua adsorbida)	1638±4
6	δ CH ₂ (CH ₂ -OH)	1428
7	δ C ₁ -H (anómeros α y β de polisacáridos)	1372±3
8	δ OH (polisacáridos)	1338
9	a) δ C ₁ -H (anómeros β de polisacáridos). b) γ CH ₂	1315±1
10	v C-O-C (polisacáridos)	1173±1
11	v C-O (polisacáridos)	1104
12	a)v C-O/v C-C (polisacáridos). b)v C-O o δ OH alcohol primario	1052
13	v C-O/v C-C (polisacáridos)	1016
14	a) CH ₂ (CH ₂ -OH). b) v N	904±2
15	δ acetilo	615±1

Claves:
v: Vibración de valencia del enlace. δ: Vibración de doblaje en el plano del grupo funcional. γ: Vibración de doblaje fuera del plano del grupo funcional. N.: Ciclo piranósico. as: asimétrico. s: simétrico

Cuadro 4. Intensidades normalizadas de las absorciones IR de la celulosa de corteza de *E. pellita* F. Muell.

Nº	Muestra	IN-2900	IN-1428	IN-904	IN-1736
1	PB: Pellita Base (25%)	41,9782	53,8164	22,3572	9,7651
2	PM: Pellita Medio (55%)	42,2649	47,4598	20,8078	10,9206
3	PA: Pellita Ápice (85%)	40,0358	48,2302	22,1092	10,5044
	PROMEDIO	41,4263	49,8354	21,7523	10,3982
	DESV. ST.	0,9901	2,8324	0,6785	0,4777

altura del fuste comercial y el valor mínimo al 85% de la altura del fuste estudiado, donde este último presenta diferencias estadísticas significativas con el 25% y 55% de la altura del fuste comercial. Los valores porcentuales de holocelulosa son considerados elevados, en lo fundamental por los altos contenidos de celulosa, presentando diferencias estadísticas significativas el 25% y 55% con el 85% de la altura del fuste comercial.

Las sustancias minerales muestran diferencias estadísticas significativas para las tres alturas estudiadas. Los valores máximos se manifiestan al 25% de la altura del fuste y los menores al 55% de la altura del fuste, en general son altos en correspondencia con los resultados publicados por Chang (1954) Harder y Einspahr (1980).

La composición química de la corteza de *E. pellita* F. Muell presenta diferencias con la altura del fuste comercial. Con gran variabilidad en el contenido de sustancias extraíbles en los sistemas de solventes NaOH al 1%; agua a 95°C así como los contenidos de sustancias minerales, no sucediendo así para las sustancias solubles en hexano.

En el Cuadro 2 se muestran los valores de las señales alcanzadas en los termogramas del DSC, donde la primera señal (1) puede ser atribuida a la descomposición térmica de las hemicelulosas, lo que se corresponde con lo planteado por Herrera *et al.*, (1988), e indica que la celulosa empleada para el análisis no se encuentra completamente pura, evidenciándose que en la corteza de esta especie existen complejos polisacáridos – polisacáridos, difíciles de romper mediante el tratamiento con HNO₃:etanol (1:4) (Fradinho, 2002).

La segunda señal (2) se presenta para esta especie con pico endotérmico, y con una tercera señal (3) sólo no aparece al 55% de altura. Esta diversidad en las señales se corresponden con lo planteado por

Herrera *et al.* (1988) para la pirólisis de la celulosa, por lo que pueden ser asociadas a ella, y sugieren diferir en estructura a la celulosa de la madera de esta misma especie a iguales alturas, con probables diferencias en grado de polimerización y cristalinidad (Orea, 2000). Además la diferencia en los termogramas tanto de la celulosa de la madera como de la celulosa de la corteza para las tres alturas estudiadas, sugieren presentar mecanismos de reacción de pirólisis diferentes, según los datos publicados por Hirata y Nishimoto (1991) y Ghetti *et al.*(1996).

Los altos valores de la celulosa están asociados a las características estructurales del homopolímero en la corteza, la que debe ser de menor grado de polimerización y menor cristalinidad, lo que permite una mayor accesibilidad y por tanto una mejor separación de este polisacárido; lo que queda demostrado mediante análisis de D.S.C; además, la celulosa se encuentra impurificada con hemicelulosas aumentando el porcentaje calculado.

Los espectros IR de las muestras de celulosa de la corteza de eucalipto, desde el punto de vista cualitativo, son muy semejantes a los de la madera de eucalipto según reportan Bermello y Orea (2000), es decir, están constituidos fundamentalmente por celulosa y compuestos acetilados. La presencia de grupos carbonilo en estas muestras, muy posiblemente provienen de compuestos de oxidación de la celulosa en correspondencia con lo publicado por Higgins y McKenzie (1958) formados en el tratamiento con HNO₃ en el proceso de deslignificación.

En el cuadro 3, se muestra la asignación de las frecuencias de grupo característico más importantes en los espectros Infrarrojos de las muestras de celulosa de corteza de eucalipto, que desde el punto de vista cualitativo son semejantes.

Las absorciones asignadas se pueden agrupar, al igual que en la celulosa de la madera en:

1. Absorciones características de grupos funcionales.
2. Absorciones características de la estereoquímica de los carbohidratos.

Análisis cuantitativo

Al calcular y comparar las intensidades normalizadas, en los espectros IR de las muestras estudiadas, de cuatro absorciones características, tres relacionadas con los grupos CH_2 y la vibración de valencia del grupo carbonilo, es decir, la vibración de valencia asimétrica de los grupos CH_2 en 2900 cm^{-1} (banda N° 2), la vibración de doblaje de los CH_2 en los grupos CH_2OH en los 1428 cm^{-1} (banda N° 6), que es muy sensible a transformaciones estructurales en la celulosa, la absorción en la región de los 900 cm^{-1} , de índole compleja (banda N° 14) y la vibración de valencia de enlaces carbonilo $\text{C}=\text{O}$, en los 1736 cm^{-1} (banda N° 4).

En el cuadro 4 se muestran las intensidades normalizadas de estas mediciones, donde podemos apreciar que, al igual que en la celulosa de la madera de esta especie (Orea Igarza *et al.*, 2004), la vibración más intensa y con mayor variabilidad es la banda N° 6, en los 1428 cm^{-1} , que indica la presencia de cambios estructurales en las diferentes muestras. La intensidad de esta absorción, tiende a ser menor hacia el ápice (55% de altura del fuste). La mayor intensidad de esta banda se localiza en la base (25% de altura del fuste).

El comportamiento de la intensidad de la absorción en los 904 cm^{-1} (banda N° 14) es similar a la de la vibración de doblaje de los CH_2 en los 1428 cm^{-1} (banda N° 6).

Una medida de la concentración de los grupos CH_2 , es la intensidad de la vibración de valencia asimétrica en los 2900 cm^{-1} (banda N° 2). También para esta absorción, en las tres especies, su intensidad disminuye hacia el ápice (85% de altura del fuste comercial), y es mayor hacia la base (25% de altura del fuste). El comportamiento de las intensidades de esta banda es muy diferente al de la celulosa de la madera (Orea Igarza *et al.*, 2004).

La vibración de valencia del grupo carbonilo (banda N° 4), es la menos intensa de las bandas estudiadas. En esta especie la absorción muestra un máximo en su intensidad en la zona del Medio del fuste (55% de altura).

La vibración de valencia del grupo carbonilo, en todos los casos estudiados, es el doble más intensa

en las muestras de la corteza que en las de la madera de eucalipto (Orea Igarza *et al.*, 2004), lo cual pudiera explicarse por la mayor accesibilidad que se presenta en la celulosa de la corteza (debido al menor contenido de lignina de la corteza). Lo que facilita la oxidación de la celulosa en la corteza y se dificulta en la madera

En los espectros IR de todas las muestras, se identifican las absorciones características de las estructuras patrones de la celulosa, sin diferencias cualitativas entre las muestras.

La banda en los 1428 cm^{-1} disminuye su intensidad según se incrementa la altura del fuste comercial a la que se toma la muestra. La celulosa del *Eucalyptus pellita* F. Muell presenta su mayor intensidad en la base (25% de altura del fuste comercial).

El comportamiento de la intensidad de la absorción en los 904 cm^{-1} es similar al de la vibración de doblaje de los CH_2 en los 1428 cm^{-1} . La intensidad de la banda en los 2900 cm^{-1} , disminuye hacia el ápice (85% de altura del fuste comercial) y es mayor hacia la base (25% de altura del fuste comercial).

El comportamiento de las intensidades de la absorción en los 2900 cm^{-1} en las muestras de corteza, difieren completamente al de la celulosa de la madera.

La aparición de grupos carbonilos en las muestras estudiadas parece estar fuertemente relacionada con la presencia de compuestos de oxidación de la celulosa.

La intensidad de la vibración de valencia del grupo carbonilo exhibe un comportamiento variable con la altura del fuste.

CONCLUSIONES

Se caracterizó químicamente la corteza de la especie de *E. pellita* F. Muell procedente de la región de Guanahacabibes, en la Provincia de Pinar del Río. Los resultados demostraron que:

1. Existe variabilidad en su composición química, a las diferentes alturas del tronco comercial estudiado.
2. Los estudios físico-químicos realizados a la celulosa de la corteza de *E pellita* F. Muell a tres alturas del tronco comercial (25%; 55%; 85%), demuestran la variabilidad estructural para estas macromoléculas en la especie estudiada,

sugiriendo gran fortaleza de las interacciones polisacárido-polisacárido, y lignina-polisacárido en la pared celular.

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.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BERMELLO A., y U. OREA. 2000. Estudio por espectrometría infrarroja de la celulosa de la madera de tres especies de eucaliptos, ICIDCA, Sobre los Derivados. La Habana, Cuba.
- CHANG, Y.P. 1954. Anatomy of common north American pulpwood bark, *STAP* No 14, TAPPI Press, Atlanta, G.A.,
- FAO. 1999. Situación de los Bosques del mundo. *Roma*, N° 7
- FRADINHO D. M. 2002. Chemical characterisation of bark and of alkaline bark extracts from maritime pine grown in Portugal. *Industrial Crops and Products*, 16: 23-32.
- GARY M. L. 2004. Nitrogen cycling in a northern hardwood forest: Do species matter? *Biogeochemistry* 67: 289-308.
- GHETTI, P., L. RICCA, y A. LUCIANA. 1996. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuell.* 75: 565-573.
- GUARDIOLA, J. L. y G. L. AMPARO. 1995. Fisiología Vegetal. *Nutrición y Transporte*, Editora Síntesis, Valencia, España, p.27-63.
- HARDER, M.L. and D. W. EINSPAHR. 1980. *TAPPI*, 63 (12), p. 110.
- HERRERA, H.A., S. I. VELES y A. M.VERGNET. 1988. *Pirolisis de maderas argentinas*, Instituto Tecnología de la Madera, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Argentina.
- HIGGINS H.G., y A.W. MCKENZIE. 1958. The structure and properties of paper. *Australian J. Appl. Sci.* 9: 167
- HIRATA, T. y T. NISHIMOTO. 1991. DSC, DTA and TG of cellulose untreated and treated with flame-retardant *Thermochimica Acta 193*, Elsevier Science Publ., Amsterdam, p. 99-106..
- MARQUINA S., J. BONILLA-BARBOSA y L. ALVAREZ. 2005. Comparative phytochemical analysis of four Mexican *Nymphaea* species. *Phytochemistry*. 66: 921-927.
- MARTÍNEZ LUZARDO, F. 1989. *Obtención, caracterización general y posibles usos industriales de taninos vegetales contenidos en la corteza de cinco especies forestales que crecen en Cuba*. Tesis en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas, IIF, La Habana, Cuba.
- OREA IGARZA U., E. CORDERO, N. PÉREZ y R. GÓMEZ. 2006. Composición química de la corteza de tres especies de eucaliptos, a tres alturas del fuste comercial. Parte N° 1 *Eucalyptus citriodora* var. *citriodora*. *Revista Forestal Venezolana* 50: 45-52.
- OREA IGARZA, U. 2000. *Caracterización química de la madera y la corteza a tres alturas del fuste comercial de tres especies de eucalyptus en la provincia de Pinar del Río con fines industriales*. Tesis presentada en opción al grado de Doctor en Ciencias Forestales
- OREA-IGARZA U., L. R. CARBALLO y E. CORDERO-MACHADO. 2004. Composición Química de Tres Maderas en la Provincia de Pinar del Río, Cuba a Tres Alturas del Fuste Comercial. Parte N° 2: *Eucalyptus pellita* F.Muell *Revista Chapingo*, México; Serie Ciencias Forestales y del Ambiente Vol. X; N° 1, pág. 51-55.
- POO CH. 1995. Chemical composition of five 3 years-old hardwood trees, *Wood and Fiber Science*, Society of Wood Science and Technology.
- STANLEY R. A. 2003. Extraction of phenolic antioxidants. Patent N° WO03042133, Horticulture and Food RES INST.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. 1999. *TAPPI test methods*. TAPPI Press, Atlanta.