

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

## PARTE 3 *Eucalyptus saligna* SMITH

*Chemical composition of bark of three species of eucalyptus to three heights of commercial bole. Part 3 Eucalyptus saligna Smith*

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 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) y espectroscopia IR la celulosa de esta corteza. Los resultados sugieren gran variabilidad en la composición química a las diferentes alturas estudiadas, las sustancias solubles en agua a temperatura ambiente fue la única variable estudiada que no mostró diferencias estadísticas significativas a lo largo 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. La celulosa mostró diferencias estructurales con la altura del fuste, mostrada en los análisis mediante DSC.

**Palabras clave:** *Eucalyptus saligna* Smith, celulosa, lignina, extraíbles, DSC, IR

### ABSTRACT

The chemical composition of the bark of *Eucalyptus saligna* Smith was studied, to three heights of the commercial bole, the samples used are coming from the Forest Company of Macurijes, in the province of Pinar del Río, Cuba, were determined the cellulose contents, lignin, hemicelluloses, ash, as well as the extractive substances in different systems of solvents, using the TAPPI Norms. The cellulose was studied by means of Differential Scanner Calorimetry (DSC) and IR spectroscopy. The results suggest great variability in the chemical composition to the different heights studied, the soluble substances in water to room temperature were the only studied variable that didn't show significant statistical differences along the commercial bole. The values of the normalized intensities of the absorptions IR diminish with the height, suggesting a structure less reticulated in the superior and therefore more accessible part chemically. The cellulose demonstrated structural differences with the height of the bole demonstrated in the DSC and IR analyses.

**Key words:** *Eucalyptus saligna* Smith, cellulose, lignin, extractives, DSC, to IR

### INTRODUCCIÓN

El *Eucalyptus saligna* Smith, es un árbol que puede alcanzar hasta 55 m de altura, con un tronco recto, en el que aproximadamente sus dos terceras partes se encuentra cubierto por una corteza áspera y persistente.

Esta especie es muy difundida por el mundo, es empleada en usos variados y en lo fundamental en el proceso de pulpeo con buenos resultados.

Esta especie en Brasil no muestra grandes diferencias en su composición química a las edades de 15 y 20 años, sólo en los contenidos de celulosa que disminuyen con la edad y un ligero aumento de la lignina, factor éste que parece influenciar en lo

particular, en la composición química de esta especie, además de las condiciones edafoclimáticas y de sitio. Este aspecto resulta de gran interés cuando de madera para pulpeo se trate pues uno de los objetivos en el proceso de pulpeo es eliminar el mayor porcentaje de lignina del material fibroso.

Las variaciones de la composición química de las maderas con la edad han sido estudiadas por muchos autores, hoy, además, se estudia como varía esa composición química a diferentes alturas del árbol, en sentido radial en el propio fuste y entre diferentes especies de una misma familia, encontrando en ocasiones diferencias significativas.

El estudio de la composición química de la corteza a diferentes alturas del fuste comercial consti-

tuye un aspecto novedoso para las especies de eucalyptus, por lo que el objetivo del trabajo consiste en estudiar la composición química de la corteza a tres alturas del fuste comercial, e inferir sobre las características estructurales de la celulosa de esta especie para su posible utilización como fuente de sustancias extractivas y 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 (diámetro a la altura del pecho) 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 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

Del Cuadro 1, se puede apreciar que las sustancias solubles en hexano, manifiestan una disminución con la altura del fuste comercial, con diferencias estadísticas significativas a las tres alturas del fuste comercial, lo que sugiere que la composición lipofílica de la corteza en esta especie se encuentra en mayor abundancia en la parte inferior del fuste comercial. Esto podría estar relacionado a caracte-

rísticas propias de la especie, donde la parte inferior del fuste en el *E. saligna* Smith presenta una acumulación de corteza áspera y persistente casi hasta la mitad o 2/3 de la altura del fuste, proporcionando mayores contenidos de sustancias apolares en su parte inferior según lo planteado por Poo (1995) y Gary (2004).

Las sustancias solubles en agua a temperatura ambiente no presentan diferencias estadísticas significativas a las tres alturas estudiadas y las diferencias se consideran dentro del error experimental. Los que son de consideración en estas especies por constituir un método de obtención de taninos según publica Martínez-Luzardo (1989).

Las sustancias solubles en agua a 95°C muestran un ligero aumento en sus valores porcentuales al ser comparadas con las sustancias solubles en agua a temperatura ambiente, y sugiere que al aumentar la temperatura, aumenta la solubilidad de las sustancias de naturaleza polar que se encuentran presentes en la corteza de *E. saligna* Smith, donde el 55% de altura presenta diferencias significativas con el 85% y 25%. Este comportamiento podría estar relacionado con un incremento de las sustancias polares en la parte superior del fuste comercial. Lo que se comprueba al analizar las sustancias solubles en etanol al 95%, que manifiestan un aumento con la altura del fuste, obteniendo los menores valores al 25% de altura y los mayores valores al 85% de la altura estudiada. Las tres alturas estudiadas muestran diferencias estadísticas significativas.

Las sustancias solubles en NaOH al 1% muestran diferencias estadísticas significativas para las tres alturas del fuste, lo que sugiere el incremento de las sustancias ácidas, fenólicas y polifenólicas con la altura; que al poseer masas moleculares menores (25%) se facilita su extracción y dado los altos valores obtenidos podría utilizarse como método de extracción de sustancias fenólicas (Stanley, 2003).

La lignina insoluble en ácido muestra sus mayores valores al 85% de la altura del fuste comercial con diferencias estadísticas significativas para las tres alturas. Los altos valores en la parte superior podrían estar asociados a los altos contenidos de extraíbles fenólicos que no han podido ser removidos, y provocar reacciones de condensación y/o oxidación interfiriendo su determinación (Marquina *et al.*, 2005).

Los contenidos de celulosa disminuyen ligeramente con la altura del fuste con diferencias estadísticas significativas para las tres alturas estudia-

**Cuadro 1.** Composición química de la corteza de *E. saligna* Smith a tres alturas del fuste comercial (25%, 55%, 85%).

Determinaciones (%)	25%	55%	85%
Solubles en hexano	3,70(a)	2,61(b)	1,67(c)
Solubles en agua a temp. ambiente.	19,09(a)	18,55 (a)	18,81 (a)
Solubles en agua 95 °c	19,74(a)	18,48 (b)	20,03 (a)
Solubles en etanol 95%	18,75(c)	19,35 (b)	22,25 (a)
Solubilidad en NaOH 1%	41,24(c)	42,98 (b)	44,43 (a)
Lignina insoluble en ácido	17,10(c)	17,90(b)	19,40 (a)
Celulosa	59,40 (a)	58,31 (b)	57,65 (c)
Holocelulosas	82,90(a)	82,10 (b)	80,60 (c)
Sustancias minerales	4,90 (c)	5,75 (a )	5,58 (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. saligna* Smith a tres alturas del fuste comercial (25%, 55% y 85%).

Señal	Alturas		
	25%	55%	85%
1. Temperatura (°C) ΔH (J/g)	152,3 + 95,7	145,7 + 73,3	147,4 + 115,1
2. · Temperatura (°C) ΔH (J/g)	347,1 -199,5	342,5 - 260,0	340,3 -279,2

**Cuadro 3.** Asignación de las bandas del espectro infrarrojo de la celulosa de corteza de *E. saligna* Smith.

Nº	Asignación	cm <sup>-1</sup>
1	v OH (polisacáridos)	3300 – 3400
2	vas CH <sub>2</sub>	2901±2
3	vs CH <sub>2</sub>	2870 h
4	v C=O	1736±2
5	δ OH (agua adsorbida)	1638±4
6	δ CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> -OH)	1428
7	δ C <sub>1</sub> -H (anómeros α y β de polisacáridos)	1372±3
8	δ OH (polisacáridos)	1338
9	a) δ C <sub>1</sub> -H (anómeros β de polisacáridos). b) γ CH <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> -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. saligna* Smith.

Nº	Muestra	IN-2900	IN-1428	IN-904	IN-1736
1	SB: Saligna Base (25%)	38,1404	50,5787	20,4178	12,2761
2	SM: Saligna Medio (55%)	35,8590	48,9323	19,9282	14,4872
3	SA: Saligna Ápice (85%)	29,7408	35,8757	15,6877	12,5388
	PROMEDIO	35,5800	45,1289	18,6779	13,1007
	DESV. ST.	6,3819	8,3946	2,1234	0,9862

das. Estos altos valores podrían estar relacionados con la mayor accesibilidad química que tiene este polisacárido en este tipo de material, sugiriendo además diferencias estructurales de la celulosa presente en la corteza a las diferentes alturas del fuste, y que han sido comprobadas mediante los análisis de D.S.C. e IR.

Las holocelulosas en este material alcanzan altos valores porcentuales atribuidos en su mayor parte a los altos contenidos de celulosa, y muestran diferencias estadísticas significativas a las tres alturas estudiadas.

Las sustancias minerales presentan diferencias estadísticas significativas a las tres alturas del fuste comercial. En general estos valores se consideran altos según los resultados de Chang (1954) y Harder y Einspahr (1980).

El estudio de la composición química de la corteza de *E. saligna* Smith que crece en la provincia de Pinar del Río, Cuba, demostró diferencias con la altura del fuste comercial. Con gran variabilidad en el contenido de sustancias extraíbles en los diferentes sistemas de solventes celulosa y ligninas, aumentando con la altura del fuste, con excepción de las sustancias solubles en agua a temperatura ambiente (Fradinho, 2002).

Los análisis mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), mostrados en el Cuadro 2 sugieren que 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 estas especies existen complejos polisacáridos – polisacáridos, difíciles de romper mediante el tratamiento con HNO<sub>3</sub>: etanol (1:4) (Orea Igarza, 2000).

La segunda señal (2) se presenta para esta es-

pecie con un pico endotérmico. Esta diversidad en las señales se encuentra en correspondencia con lo planteado por Herrera *et al.* (1988) para la pirólisis de la celulosa, por lo que estas señales pueden ser asociadas a la celulosa, la que sugiere diferir en estructura a la celulosa de la madera de estas mismas especies a iguales alturas, según plantea Bermello y Orea (2000), con probables diferencias en grado de polimerización y cristalinidad. Además la diferencia en los termogramas tanto de la celulosa de la madera como de la celulosa de la corteza para las tres especies estudiadas, sugieren presentar mecanismos de reacción de pirólisis diferentes, según los datos publicados por Hirata y Nishimoto (1991) y Ghetti *et al.* (1996).

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, y que muestran una variación con las alturas del fuste comercial estudiado.

Los espectros IR de las muestras de celulosa de la corteza de esta especie de eucalipto, desde el punto de vista cualitativo, son muy semejantes al de la madera (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 (Higgins y McKenzie, 1958) formados en el tratamiento con HNO<sub>3</sub> en el proceso de deslignificación.

En el Cuadro 3, se muestra la asignación de las frecuencias de grupo característicos más importantes en los espectros Infrarrojos de las muestras de celulosa de corteza estudiados, 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  $\text{CH}_2$  y la vibración de valencia del grupo carbonilo, es decir, la vibración de valencia asimétrica de los grupos  $\text{CH}_2$  en  $2900\text{ cm}^{-1}$  (banda N° 2), la vibración de doblaje de los  $\text{CH}_2$  en los grupos  $\text{CH}_2\text{OH}$  en los  $1428\text{ cm}^{-1}$  (banda N° 6), que es muy sensible a transformaciones estructurales en la celulosa, la absorción en la región de los  $900\text{ cm}^{-1}$ , de índole compleja (banda N° 14) y la vibración de valencia de enlaces carbonilo  $\text{C}=\text{O}$ , en los  $1736\text{ cm}^{-1}$  (banda N° 4).

En el Cuadro 4 se muestran las intensidades normalizadas de estas mediciones. Se puede apreciar que, al igual que en la celulosa de la madera de eucalipto según plantea Bermello y Orea (2000), la vibración más intensa y con mayor variabilidad es la banda N° 6, en los  $1428\text{ cm}^{-1}$ , 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  $904\text{ cm}^{-1}$  (banda N° 14) es similar a la de la vibración de doblaje de los  $\text{CH}_2$  en los  $1428\text{ cm}^{-1}$  (banda N° 6).

Una medida de la concentración de los grupos  $\text{CH}_2$ , es la intensidad de la vibración de valencia asimétrica en los  $2900\text{ cm}^{-1}$  (banda N° 2). Donde 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 en esta especie, es muy diferente al de la celulosa de la madera de esta misma especie de eucalyptus.

La vibración de valencia del grupo carbonilo (banda N° 4), es la menos intensa de las bandas estudiadas. Esta absorción muestra un máximo en su intensidad en la zona 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 ma-

dera de eucalipto, 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 (Orea *et al.*, 2004).

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  $1428\text{ cm}^{-1}$  disminuye su intensidad según se incrementa la altura del fuste comercial a la que se toma la muestra. La mayor intensidad se localiza en el base (25% de altura del fuste comercial).

El comportamiento de la intensidad de la absorción en los  $904\text{ cm}^{-1}$  es similar al de la vibración de doblaje de los  $\text{CH}_2$  en los  $1428\text{ cm}^{-1}$ . La intensidad de la banda en los  $2900\text{ cm}^{-1}$ , 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  $2900\text{ cm}^{-1}$  en las muestras de corteza, difiere completamente al de la celulosa de la madera (Orea *et al.*, 2004).

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 en las tres especies, un comportamiento variable con la altura del fuste.

La celulosa demostró que existen diferencias estructurales con la altura del fuste.

## CONCLUSIONES

Se caracterizó químicamente la corteza de la especie de *E. saligna* Smith, procedente de la región de Macurije, 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. saligna* Smith 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.
- 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. 2004. Nitrogen cycling in a northern hardwood forest: Do species matter? *Biogeochemistry* 67: 289–308
- GHETTI, P., RICCA, L. And A. LUCIANA. 1996. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuell*, 75: 565-573.
- HARDER, M.L. y EINSPAHR, D.W. 1980. *TAPPI*, 63 (12), p. 110.
- HERRERA, H. A., S. I.VELES y A. M.VERGNET. 1988. *Pirólisis 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 celluloseuntreated 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: 40-52.
- 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° 3: *Eucalyptus saligna* Smith. *Revista Chapingo*, México. Serie Ciencias Forestales y del Ambiente. Vol. X N° 2 -2004; pág. 71-75.
- 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.