

## COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE EXTRATIVOS LIPOFÍLICOS E POLARES DE MADEIRA DE *EUCALYPTUS GRANDIS*

CHEMICAL COMPOSITION OF LIPOPHILIC AND POLAR EXTRACTIVES OF *EUCALYPTUS GRANDIS*

Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, Célia Regina Álvares Maltha e Mariluze Peixoto Cruz

Universidade Federal de Viçosa  
Departamento de Química  
Campus Universitário  
36570-000 – Viçosa, MG Brasil  
e-mail: [lcab@ufv.br](mailto:lcab@ufv.br)

### ABSTRACT

The chemical composition of *Eucalyptus grandis* wood used in Brazil for cellulose production was described in this paper. The wood sample of *E. grandis* was extracted with dichloromethane, acetone and ethanol:toluene (1:2 v v<sup>-1</sup>) and yielded, respectively, 0.06 g%, 1.75 g% and 1.62 g% of extracts. The chemical analysis of the extracts by FT-IR and CG-MS lead to the identification of 61 compounds. Fatty acids and steroids were the major components, representing 26.45% and 61.34 %, respectively, in the dichloromethane extract, 41.99% and 15.22% in acetone and 40.52% and 19.80% in ethanol:toluene (1:2 v v<sup>-1</sup>) extracts. Among all compounds identified,  $\beta$ -sitosterol was the predominant steroid and several uncommon  $\alpha$ - and  $\omega$ -hydroxyl fatty acids were also found in all three extracts. Polar aromatic compounds and carbohydrates were extracted mainly by acetone, followed by ethanol:toluene mixture. The results obtained showed that acetone is the best solvent for the evaluation of the wood lipophilic extract content. These data are important for the pulp industry to establish new methodology for *pitch* control, and also represent a new contribution on the knowledge of the *Eucalyptus* wood chemistry.

**Keywords:** *pitch*, wood extractive, fatty acids, steroids, GC-MS, FT-IR.

### RESUMO

A composição química da madeira de *Eucalyptus grandis* utilizada no Brasil para produção de celulose foi descrita neste trabalho. A amostra de madeira de *E. grandis* foi extraída com diclorometano, acetona e etanol:tolueno (1:2 v v<sup>-1</sup>) e forneceu, respectivamente 0,06 g%, 1,75 g% e 1,62 g% de extratos. A análise química dos extratos por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) levou à identificação de 61 compostos. Ácidos graxos e esteróides foram os componentes majoritários, representando 26,45% e 61,34%, respectivamente, no extrato em diclorometano, 41,99% e 15,22% no extrato em acetona e 40,52% e 19,80% em etanol:tolueno. Dentre os compostos identificados, o  $\beta$ -sitosterol foi o esteróide predominante, e vários  $\alpha$ - e  $\omega$ -ácidos graxos hidroxilados de ocorrência rara foram também encontrados nos três extratos. Compostos aromáticos polares e carboidratos foram extraídos principalmente pela acetona, e em seguida pela mistura etanol:tolueno. Os resultados obtidos mostram que a acetona é o melhor solvente para avaliar o teor de extrativos lipofílicos da madeira. Esses dados são importantes para que a indústria possa estabelecer novas metodologias para o controle de *pitch*, e também representa uma nova contribuição para o conhecimento químico da madeira de *Eucalyptus*.

**Palavras-Chave:** *pitch*, extrativos de madeira, ácidos graxos, esteróides, CG-EM, FT-IR.

### 1- INTRODUÇÃO

Atualmente as fibras vegetais representam a principal fonte de matéria-prima para obtenção de pastas celulósicas, sendo a maior parte, cerca de 95% da produção mundial, obtida dos troncos das árvores. Também podem ser obtidas de folhas de sisal, frutos de algodão e rejeitos industriais como bagaço de cana e palha de arroz. Em alguns casos, dependendo da especificidade de uso, as fibras vegetais podem estar associadas com fibras de origem animal (lã), mineral (asbestos) ou sintéticas (poliéster, poliamida) [1].

A madeira utilizada na produção de celulose no Brasil provém, principalmente, de várias espécies arbóreas de *Eucalyptus* (folhosas) e *Pinus* (coníferas). A escolha dessas

espécies é determinada pelo tipo de solo e pelo clima tropical, que favorecem o rápido crescimento das mesmas [2]. A madeira de eucalipto é também bastante utilizada na produção de polpa de celulose e papel na Espanha, Portugal e outros países do sul e oeste da Europa [3]. Entre as espécies de eucalipto cultivadas no Brasil, destacam-se *Eucalyptus grandis*, *E. saligna* e *E. urophylla*. A espécie *E. grandis* Hill ex Maiden, principal fonte de matéria-prima para a indústria brasileira, é amplamente cultivada em todo mundo, tendo em vista sua versatilidade de aplicações.

A madeira possui algumas substâncias de natureza tipicamente lipofílica, denominadas extrativos, que podem não ser removidas em sua totalidade sob as condições em que o cozimento *kraft* é realizado. Os extrativos podem ser

liberados em diferentes estágios do processamento da madeira e levar à formação de *pitch*, que são depósitos que se acumulam no maquinário e acarretam grandes prejuízos às indústrias de polpa de celulose e de papel.

Muitas indústrias analisam, por meio da extração com diclorometano, o teor de extrativos das madeiras antes de iniciar o cozimento. Uma quantidade específica de talco é aplicada, cujo objetivo é diminuir a aderência do *pitch* e assim reduzir os problemas causados pelo mesmo. A utilização do talco, que é removido na etapa de lavagem da polpa, é uma medida paliativa, pois apenas minimiza a formação de *pitch* [4-6].

Embora a indústria nacional de celulose e papel ocupe a 7ª posição mundial entre as empresas do ramo, poucos são os trabalhos científicos sobre extrativos de madeira de *Eucalyptus* publicados até o momento no país [7,8].

Para a avaliação do teor e composição de extrativos de madeira, um grande número de solventes e misturas de solventes têm sido utilizado destacando-se: diclorometano, etanol:benzeno (1:2, v v<sup>-1</sup>), etanol:tolueno (1:2, v v<sup>-1</sup>), acetona, acetona:água (9:1, v v<sup>-1</sup>) e também hidrocarbonetos [9].

Segundo a TAPPI - *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* – os solventes mais indicados para a extração de compostos lipofílicos de madeira são o diclorometano e a mistura etanol:benzeno (1:2, v v<sup>-1</sup>). A acetona, utilizada na extração de madeira desde 1970, também é eficiente na extração de compostos lipofílicos [9-13].

Considerando que a formação de *pitch* está diretamente relacionada à constituição dos extrativos da madeira utilizada na produção de celulose, este trabalho teve como objetivo o estudo da composição química de extrativos de uma amostra de madeira de eucalipto utilizada pela indústria nacional de celulose e papel.

Para isso foram obtidos extratos em diclorometano, acetona e mistura etanol:tolueno (1:2, v v<sup>-1</sup>) visando estabelecer qual deles é o mais adequado para a extração dos constituintes envolvidos na formação de *pitch*, e assim estabelecer um procedimento que possa ser utilizado pela indústria para a avaliação da qualidade da madeira utilizada no processo produtivo.

## 2 - PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 - Amostra de madeira e extração

A amostra de tronco de madeira de *E. grandis* com 8,5 anos foi secada em temperatura ambiente por uma semana, moída e peneirada para obtenção de um pó com granulometria de 40-60 mesh. Três amostras dessa madeira (3 x 10 g) foram submetidas separadamente à extração com diclorometano, acetona e etanol:tolueno (1:2, v v<sup>-1</sup>) em aparelho tipo Soxhlet, por 6 horas. O solvente foi removido em evaporador rotatório resultando em um resíduo amarelo, no caso do diclorometano, e um resíduo oleoso de coloração marrom avermelhada para os demais solventes. Todas as extrações foram realizadas em triplicatas.

### 2.2 - Análise por espectroscopia no infravermelho (IVTF) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

Os extratos de madeira obtidos foram submetidos à análise por espectroscopia no infravermelho utilizando-se espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 1000, na região de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>. Os espectros foram registrados a partir de amostras preparadas em pastilhas de KBr contendo 1 g% da amostra.

Os extratos foram sililados conforme metodologia descrita na literatura [14] e analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massas, utilizando-se um aparelho da marca Shimadzu, modelo GC-MS PQ5050A, com coluna capilar de sílica fundida DB-1 (30 m; 0,25 mm de diâmetro interno; filme de 0,25µm) e hélio como gás de arraste. A temperatura do injetor foi de 290°C. Para a coluna a temperatura inicial foi de 80 °C por 5 minutos, aumentando até 285 °C, com taxa de 4 °C/minutos e permanecendo nesta temperatura durante 40 minutos. A temperatura na interface do sistema CG-MS [15-17] foi de 290°C. O detector de massas operou com ionização por impacto de elétrons (70 eV) e varredura de massas entre o intervalo de 30 a 600 Da. A identificação dos compostos foi realizada através de comparação dos espectros de massas obtidos com aqueles existentes no banco de dados do aparelho (Wiley, 7ª Edição), com os dados da literatura [18,19] e também com a injeção de amostras padrões.

Para a análise quantitativa o aparelho CG-EM foi calibrado com compostos de referência, representativos das principais classes de compostos presentes nas amostras (utilizou-se hexadecan-1-ol, ácido hexadecanóico, glicose, ácido *trans*-ferúlico e β-sitosterol). A calibração foi feita utilizando-se os padrões internos ácido hexanodióico e o tetracosano, na concentração de 0,15625 mg mL<sup>-1</sup>, conforme descrito na literatura.<sup>20</sup> Os respectivos Fatores de Respostas Relativos (RRF) dos compostos de referência, necessários para a quantificação das áreas dos picos de cada componente das amostras [15, 16, 21], foram calculados a partir da média de 16 análises com os compostos na concentração de 0,15625 mg mL<sup>-1</sup>, após a sililação com BSTFA e TMSCl em piridina.

## 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a Figura 1, observa-se que o teor de compostos extraídos com acetona (1,75%) e a mistura etanol:tolueno (1,62%) é bastante similar, e muito superior ao percentual de extração obtido com diclorometano (0,60%). A análise do teor de extrativos obtidos com acetona mostrou que, a princípio, esse solvente é o mais indicado para a determinação do teor de extrativos de madeira, quando se deseja estabelecer a quantidade de talco a ser utilizada no processo de polpação para controlar a formação de *pitch*. Todavia, deve-se ressaltar que o maior teor de extrativos obtidos com esses solventes não corresponde necessariamente à maior extração de compostos lipofílicos, uma vez que a acetona, assim como a mistura etanol:tolueno, pode extrair compostos polares

que não estão diretamente envolvidos com a formação de pitch.

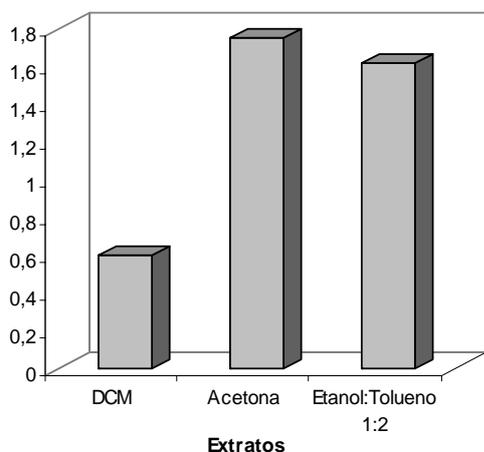


Figura 1 - Teores de extrativos da madeira de *E. grandis* após 6 horas de extração com diclorometano (DCM), acetona e mistura etanol:tolueno.

Para se conhecer a composição química dos extratos obtidos, esses foram submetidos às análises por espectroscopia no infravermelho e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

### 3.1 - Análise por espectroscopia no Infravermelho

Os espectros no infravermelho dos extratos da madeira obtidos em diclorometano acetona e etanol:tolueno apresentaram bandas de absorção bem semelhantes, diferindo apenas nas intensidades das mesmas. Nesses espectros foram observadas bandas largas em 3420 a 2500  $\text{cm}^{-1}$ , com máximo centrado em 3380  $\text{cm}^{-1}$ , relativas ao estiramento da ligação OH e indicativas da presença de ácidos carboxílicos e álcoois [22]. As absorções intensas em torno de 2917 e 2849  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento de ligação CH) evidenciam a presença de compostos alifáticos na amostra. Foram também observadas bandas em 1701-1714  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento de ligação C=O de ácido carboxílico), 1614  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento de ligação C=C de compostos aromáticos) e 1187, 1022 e 1033  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento de ligação C-O). cadeia longa (AL), carboidratos (CI) e compostos aromáticos (AR).

A intensidade da banda larga centrada em 3380 $\text{cm}^{-1}$ , observada no espectro do extrato em acetona, certamente expressa a predominância relativa de compostos hidroxilados. Como a acetona é o solvente de maior polaridade dentre os utilizados, não é surpreendente que, além de compostos lipofílicos, outros compostos hidroxilados sejam também extraídos.

### 3.2 - Análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

Foram observados nos cromatogramas dos extrativos da madeira aproximadamente 100 picos. Desse total, foram identificados 49 compostos no extrato em

diclorometano, 42 no extrato em acetona e 52 compostos no extrato obtido em etanol:tolueno. Alguns compostos foram parcialmente caracterizados de acordo com os padrões de fragmentação das moléculas nos espectros de massas. Essa caracterização parcial possibilitou classificá-los de acordo com o grupo químico, podendo os mesmos pertencer à classe dos ácidos graxos (AG), esteróides (ES), álcoois de cadeia longa (AL), carboidratos (CI) e compostos aromáticos (AR).

A Figura 2 apresenta o teor, expresso em  $\text{mg kg}^{-1}$  de madeira, de compostos identificados nos extratos obtidos, agrupados de acordo com a classe química pertencente.

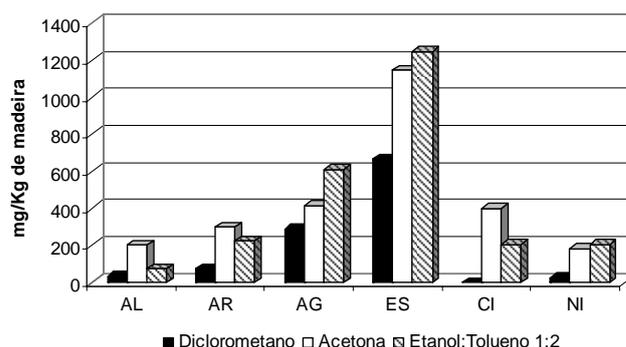


Figura 2 - Constituintes químicos da madeira de *E. grandis* identificados nos extratos em diclorometano, acetona e mistura etanol:tolueno. AL = álcoois, AR = aromáticos, AG = ácidos graxos, ES = esteróides, CI = carboidratos e NI = compostos não identificados.

A análise dos cromatogramas (Figura 3), juntamente com os dados da Tabela 1, mostra a predominância de esteróides nos extratos, em relação aos demais componentes. No extrato em diclorometano os esteróides corresponderam a 61,34% do total de compostos identificados. Nos extratos em acetona e mistura etanol:tolueno o percentual de esteróides foi de 41,99% e 40,52%, respectivamente. Assim como observado nos extrativos de *E. globulus* [15, 23], o  $\beta$ -sitosterol foi o esteróide predominante nos extrativos da madeira utilizada. Foram também identificados os esteróides estigmata-3,5-dieno, campesterol e  $\beta$ -sitostanol (Figura 4)

Os ácidos graxos também foram identificados em quantidades expressivas nos extratos, totalizando 26,45% no extrato em diclorometano, dos quais 6,79% corresponderam a ácidos insaturados e 6,35% a hidroxiácidos. Ao se utilizar acetona como solvente, o teor de ácidos graxos foi de 15,22%, sendo 3,83% relativos a ácidos insaturados e 3,15% a hidroxiácidos. No caso da mistura etanol:tolueno, os ácidos graxos corresponderam a 19,80% do total de compostos identificados, sendo 4,01% correspondentes a ácidos insaturados e 6,02% a hidroxiácidos

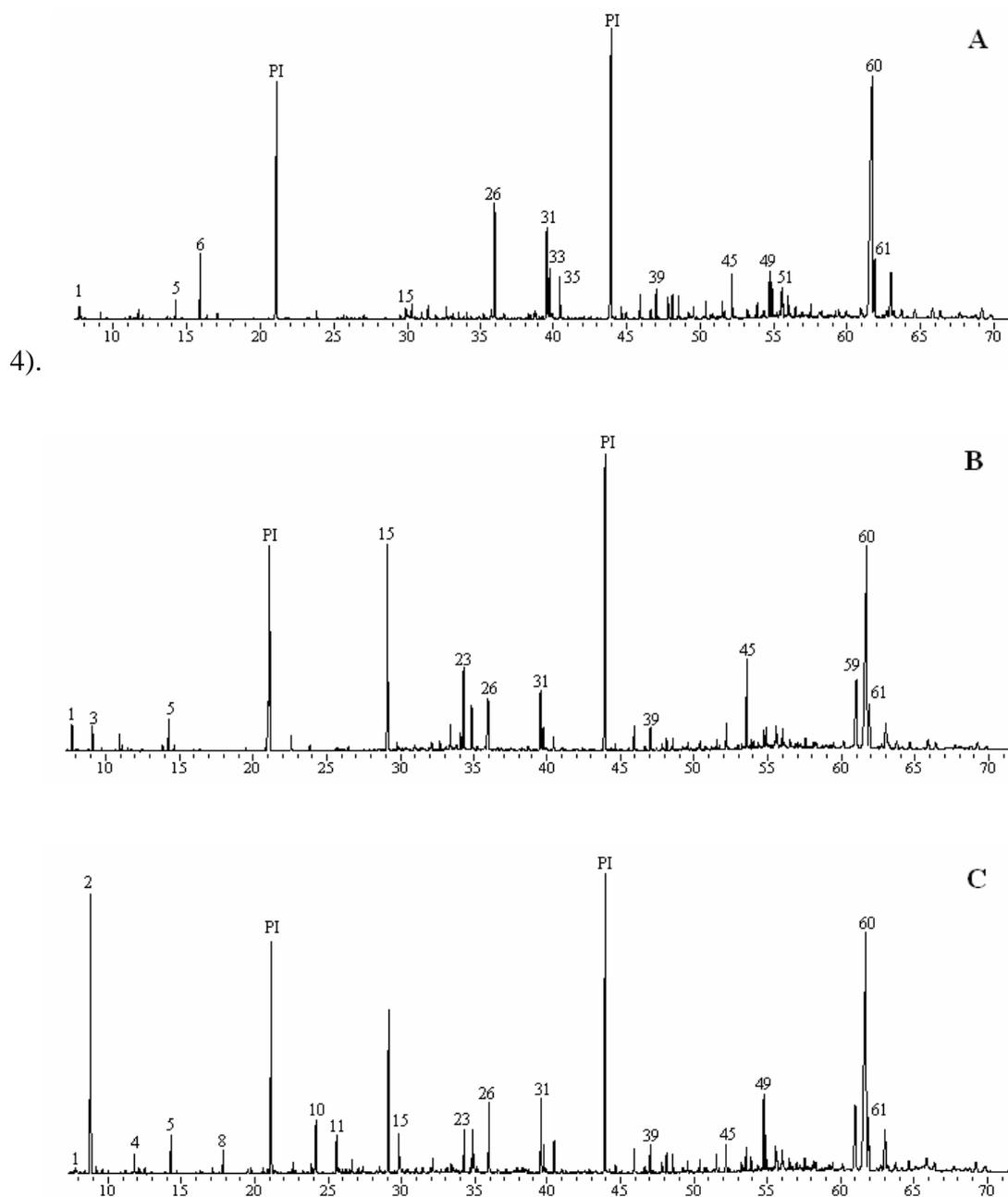


Figura 3 - Cromatogramas de íons totais dos extratos da madeira de *E. grandis* obtidos com diclorometano (A), acetona (B) e mistura etanol:tolueno (C). PI: Padrão interno.

Analogamente ao observado com os extratos de *E. globulus* [10, 17], os ácidos octadeca-9,12-dienóico e hexadecanóico também foram os ácidos graxos de maior ocorrência nos extratos obtidos. Dentre os ácidos graxos hidroxilados na posição  $\alpha$ , foram identificados os ácidos 2-hidroxidocosanóico, 2-hidroxitricosanóico, 2-hidroxipentacosanóico, 2-hidroxixacosanóico e 2-hidroxitetracosanóico, sendo esse último identificado em maior

quantidade. Considerando-se os compostos  $\omega$ -hidroxilados, que são de ocorrência pouco comum em madeira, foram identificados os ácidos 22-hidro-xidocosanóico (maior abundância), e 24-hidroxitetracosanóico. Tais compostos são frequentemente encontrados em plantas herbáceas, algumas espécies de esponjas e bactérias. Entretanto, já foi descrita a ocorrência desses ácidos no extrato da madeira de *E. globulus* após a hidrólise alcalina [16].

Tabela 1 - Constituintes químicos da madeira de *Eucalyptus grandis* (mg kg<sup>-1</sup> de madeira) identificados nos extratos em diclorometano (DCM), acetona (AC), e etanol:tolueno 1:2 (ET:TO).

Pico*	TR**	Composto	DCM	AC	ET:TOL
1	7,67	Octan-1-ol	3,4	26,7	4,0
3	9,12	Ácido dihidroxiacético	1,9	-	4,5
4	11,78	Ácido benzóico	-	-	18,4
5	14,22	Glicerol	4,9	40,7	28,1
6	15,89	2-fenoxietanol	26,5	-	-
9	19,51	Ácido butanodióico	-	-	2,3
11	25,52	Ácido dodecanóico	0,6	-	-
14	28,49	Ácido vanílico	-	-	9,0
16	30,40	Ácido 3,4-diidroxibenzóico	-	2,9	3,4
17	30,95	Ácido tetradecanóico	1,8	8,1	3,0
18	31,92	Ácido siríngico	1,5	7,0	4,4
19	33,07	Álcool coniferílico	3,1	5,5	4,6
20	33,48	Ácido pentadecanóico	2,0	2,5	6,7
21	33,82	Adeído sinapílico	0,9	-	-
22	34,03	Hexadecan-1-ol	1,6	16,6	-
23	34,27	Ácido gálico	-	70,0	50,8
25	35,16	Ácido hexadec-9-enóico	1,5	3,6	2,3
26	35,92	Ácido hexadecanóico	39,5	64,1	71,8
27	36,52	3-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)prop-2-en-1-ol	1,9	-	-
28	38,21	Ácido heptadecanóico	2,0	2,5	6,2
30	38,71	Octadecan-1-ol	1,8	4,1	2,5
31	39,56	Ácido octadeca-9,12-dienóico	41,4	69,0	86,5
32	39,63	Isômero do ácido octadeca-9,12-dienóico	1,5	2,72	3,6
33	39,75	Ácido octadec-9-enóico	23,6	27,1	26,8
34	39,93	Isômero do ácido octadec-9-enóico	2,5	2,2	6,8
35	40,45	Ácido octadecanóico	17,5	14,0	33,9
36	42,57	Ácido nonadecanóico	1,0	-	-
37	44,64	Ácido icosanóico	5,2	7,2	8,2
38	46,61	Ácido henicosanóico	3,5	4,4	7,2
39	47,00	Docosan-1-ol	10,7	20,9	23,4
40	48,53	Ácido docosanóico	9,3	11,7	18,5
41	50,37	Ácido tricosanóico	7,2	9,7	14,1
42	50,70	Tetracosan-1-ol	1,3	2,7	3,51
43	51,50	Ácido 2-hidroxidocosanóico	8,8	10,9	18,8
44	51,67	Esqualeno	1,4	2,4	2,49
45	52,16	Ácido tetracosanóico	20,3	30,4	40,3
46	53,21	Ácido 2-hidroxitricosanóico	3,8	5,6	9,3
47	53,87	Ácido pentacosanóico	7,0	11,0	16,1
48	54,15	Hexacosan-1-ol	0,9	2,0	-
49	54,72	Ácido 22-hidroxidocosanóico	22,4	17,7	82,1
50	54,87	Ácido 2-hidroxitetracosanóico	16,5	22,8	35,4
51	55,55	Ácido hexacosanóico	15,3	23,4	26,5
52	55,97	Estigmasta-3,5-dieno	12,3	27,3	26,8
53	56,48	Ácido 2-hidroxipentacosanóico	5,9	10,5	13,2
54	57,52	Octacosan-1-ol	6,3	10,4	13,2
55	58,11	Ácido 24-hidroxitetracosanóico	5,8	8,3	12,9
56	58,26	Ácido 2-hidroxiexacosanóico	5,8	10,2	13,5
57	59,20	Ácido octacosanóico	3,6	3,5	6,7
58	59,42	Campesterol	5,7	9,5	9,8
59	60,91	24-etilcolestan-3-ona	6,0	-	-
60	61,71	$\beta$ -sitosterol	444,7	781,8	873,4
61	61,88	$\beta$ -sitostanol	54,3	102,5	108,4

\* O número do pico refere-se aos encontrados nos cromatogramas da Figura 3.

\*\* Para os compostos que contém hidroxila(s) o tempo de retenção se refere ao do derivado sililado.

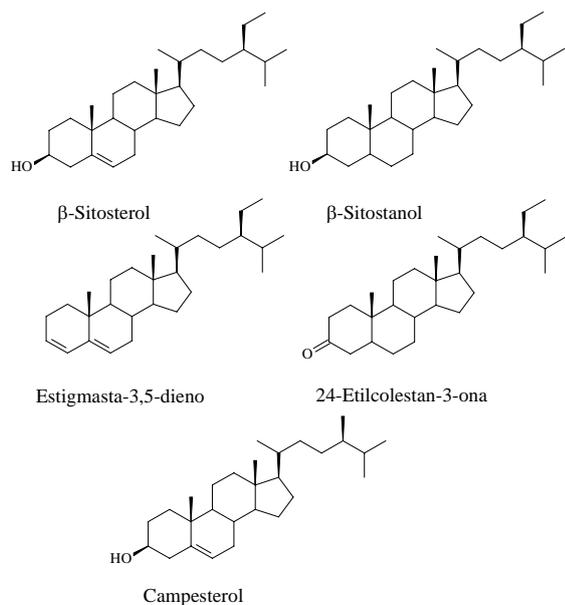


Figura 4 - Fórmulas estruturais de esteróides identificados nos extrativos de *E. grandis*.

Os resultados obtidos mostram que os esteróides e ácidos graxos são os principais constituintes da madeira analisada (Figura 2), o que está em concordância com estudos realizados em Portugal [17] e Espanha [24] com outras espécies de madeira de eucalipto.

Compostos aromáticos foram extraídos em maior quantidade no caso da mistura etanol:tolueno, equivalendo a 20,89% do total de compostos identificados. A extração com diclorometano e acetona forneceu, respectivamente, 6,75% e 13,87%. Dos compostos aromáticos identificados, os álcoois coniferílico e sinapílico e os ácidos vanílico e siríngico já haviam sido identificados em *E. globulus* [16]. Outros compostos aromáticos identificados incluem: ácido benzóico, ácido 3,4-diidroxibenzoico, ácido gálico, 2-fenoxietanol e aldeído sinapílico (Figura 5), que já foram identificados em madeira de *E. globulus*, após pirólise.<sup>24-26</sup>

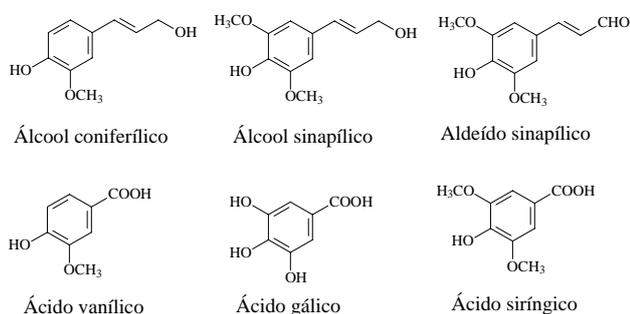


Figura 5 - Fórmulas estruturais de alguns compostos aromáticos identificados nos extrativos de *E. grandis*.

A acetona foi o solvente que levou ao maior percentual de extração de álcoois de cadeia longa (7,44%). A extração foi bastante semelhante ao se utilizar a mistura etanol:tolueno 1:2 e diclorometano (2,43% e 2,83%, respectivamente).

Diversos carboidratos foram parcialmente caracterizados, após sililação, nos extratos obtidos em acetona e mistura etanol:tolueno 1:2, por meio do padrão de fragmentação apresentados nos respectivos espectros de massas. Esses compostos apareceram, em sua maioria, com tempos de retenção entre 25 e 35 minutos. Dentre os principais fragmentos apresentados por essa classe de compostos encontram-se os picos com  $m/z = 217, 204$  (geralmente com 100% de intensidade relativa), 191, 147 e 73. Por não ter sido feita a identificação individual de cada composto, os mesmos não foram incluídos na Tabela 1, mas seus teores foram calculados conforme resultados apresentados na Figura 2. De acordo com essa figura, o percentual total de carboidratos equivalente a 14,71% e 6,68% nos extratos em acetona e etanol:tolueno, respectivamente. Esses resultados mostram que a extração de carboidratos é bastante influenciada pelo gradiente de polaridade do solvente extrator, pois não foram identificados carboidratos em extrativos de *E. grandis* quando se utilizou água e mistura metanol:água (4:1) [27, 28]. No extrato em diclorometano não foram identificados carboidratos.

#### 4 - CONCLUSÕES

Embora as indústrias de celulose e papel utilizem rotineiramente o diclorometano como solvente extrator para a determinação do teor de compostos lipofílicos na madeira, a fim de estabelecer medidas a serem utilizadas no controle da formação de *pitch*, os resultados obtidos com este trabalho revelam que o teor total de extrativos é maior quando se utilizam solventes mais polares, como acetona e etanol:tolueno. Além disso, apesar desses solventes extraírem também compostos polares como carboidratos e substâncias fenólicas, a quantidade de compostos lipofílicos extraídos, como ácidos graxos e esteróides, foi maior que a obtida com diclorometano. Isso mostra que a determinação do teor de compostos lipofílicos da madeira utilizando-se apenas diclorometano, nas condições descritas neste trabalho, resultam na obtenção de valores subestimados para a madeira analisada. As análises realizadas mostraram ainda que os constituintes químicos presentes na madeira de *E. grandis* correspondem àqueles já encontrados nos extrativos da madeira de *E. globulus* cultivado na Europa.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Disponível em: <<http://www.internationalpaper.com>> Acesso em 15 Jan. 2003.
- [2] D'ALMEIDA, M. L. O. *Celulose e Papel, Tecnologia de Fabricação de Pasta Celulósica*. 2ª ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. v.1.
- [3] MARTÍNEZ-ÍNIGO, M. J.; Gutiérrez, A.; Río, J. C.; Martínez, A. T. *J. Biotech.* 84, 119, 2000.
- [4] DUNLOP-JONES, N.; Douek, M.; Allen, L. H. *J. Pulp and Paper Sci.* 13, 18, 1987.
- [5] ALLEN, L. H.; Douek, M. *J. Pulp Paper Sci.* 19, 131, 1993.
- [6] DOUEK, M.; Allen, L. H. *J. Pulp Paper Sci.* 17, 171, 1991.

- [7] PERISSOTO, D. O.; Nascimento, E. A.; Morais, S. A. L. *O Papel*. 8, 69, 2000.
- [8] CRUZ, M. P.; Barbosa, L. C. A.; Maltha, C. R. A.; Gomide, J. L.; Milanez, A. F. *Quím. Nova*. 2005. No Prelo.
- [9] SJÖSTRÖM, J.; Alén, R. *Analytical Methods in Wood Chemistry Pulping and Papermaking*. New York: Springer, 1999.
- [10] DUNLOP-JONES, N.; Huang, J.; Allen, L. H. *J. Pulp and Paper Sci.* 17, 60, 1991.
- [11] GUTIÉRREZ, A.; Romero, J.; Río, J. C. *Chemosphere*. 44, 1237, 2001.
- [12] WALLIS, A. F. A.; Wearne, R. H. *Appita J.* 52, 295, 1999.
- [13] WALLIS, A. F. A.; Wearne, R. H. *Appita J.* 50, 409, 1997.
- [14] ÖRSA, F.; Holmbom, B. *J. Pulp Paper Sci.* 12, 361, 1994.
- [15] FREIRE, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Pascoal-Neto, C.; Cavaleiro, J. A. S. *Holzforchung*. 6, 372, 2002.
- [16] FREIRE, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Pascoal-Neto, C.; *Holzforchung*., 56, 143, 2002.
- [17] SILVESTRE, A. J. D.; Freire, C. S. R.; Pascoal-Neto, C.; BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS. 7<sup>th</sup>. 2001. Belo Horizonte, MG. *Resumos ...* Belo Horizonte: Universidade Federal de Viçosa, 2001.
- [18] CRUZ, M. P. *CARACTERIZAÇÃO DE EXTRATO DE Eucalyptus E DEPÓSITOS DE PITCH ENVOLVIDOS NA FABRICAÇÃO DE POLPA DE CELULOSE E PAPEL*. 2004. 96 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2004.
- [19] BARROS, C. S. R. F. *COMPOSTOS ORGÂNICOS DE BAIXO PESO MOLECULAR DE Eucalyptus globulus: COMPORTAMENTO DURANTE O COZIMENTO KRAFT DA MADEIRA E BRANQUEAMENTO DA PASTA CELULÓSICA*. 2003. Dissertação (Doutoramento em Química) – Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2003.
- [20] FISCHER, K.; Messner, K. *Enzyme Microb. Technol.* 14, 470, 1992.
- [21] GRANT, D. W. *Capillary Gas Chromatography*. Chichester: John Wiley & Sons, 1996.
- [22] BARBOSA, L. C. A.; Maltha, C. R. A.; Cruz, M. P.; Belinelo, V. J.; Milanez, A. F. *O Papel*. 66, 72, 2005.
- [23] GUTIÉRREZ, A.; Río, J. C.; González-Vila, F. J.; Martín, F. *J. Chromatogr. A*. 823, 449, 1998.
- [24] GONZÁLEZ-VILA, F. J.; Río, J. C.; Martín, F.; Verdejo, T.; *J. Chromatogr. A*. 750, 155, 1996.
- [25] RÍO, J. C.; Hernando, M.; Landín, P.; Gutiérrez, A.; Romero, J. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 68-69, 251, 2003.
- [26] RALPH, J.; Hatfield, R. D. *J. Agric. Food Chem.* 39, 1426, 1991.
- [27] NASCIMENTO, E. A.; Morais, S. A. L.; Simon, M. B. F.; Garcia, M. G. V.; Conde, E. M. *Ciência & Engenharia*. 5, 13, 1977.
- [28] NASCIMENTO, E. A.; Morais, S. A. L.; Simon, M. B. F.; Garcia, M. G. V.; Conde, E. M. *Ciência & Engenharia*. 5, 19, 1977.