

**UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA**

**FACULTAD DE AGRONOMÍA**

**INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MADERA DE  
*EUCALYPTUS GRANDIS* Y *EUCALYPTUS GLOBULUS* EN LOS  
PARÁMETROS DE PULPEO KRAFT**

por

Luis Marcelo REINA SCHIAVONE

TESIS presentada como uno de los  
requisitos para obtener el título de  
*Magister* en Ciencias Agrarias  
opción Ciencias Vegetales

MONTEVIDEO  
URUGUAY  
2010

Tesis aprobada por:

-----  
Nombre completo y firma

-----  
Nombre completo y firma

-----  
Nombre completo y firma

Fecha: -----

Autor: -----  
Nombre completo y firma

Director: -----  
Nombre completo y firma

## TABLA DE CONTENIDO

PAGINA DE APROBACIÓN .....	II
TABLA DE CONTENIDO .....	III
AGRADECIMIENTOS .....	VI
RESUMEN.....	VII
SUMMARY .....	VIII
INTRODUCCIÓN .....	1
REVISIÓN DE LA LITERATURA .....	1
1. Composición química de la madera .....	1
1.1 Celulosa.....	1
1.2 Hemicelulosas .....	3
1.3 Lignina .....	4
1.4 Extractivos .....	6
2. Anatomía de la madera.....	7
3. Pulpeo.....	10
3.1 Reacciones de la lignina.....	11
3.2 Reacciones de los carbohidratos .....	13
3.3 Reacciones de los extractivos .....	16
MATERIALES Y MÉTODOS .....	18
RESULTADOS Y DISCUSIÓN: .....	23
CONCLUSIONES .....	42
BIBLIOGRAFÍA .....	43
ANEXO: Influencia de la composición química de la madera de <i>Eucalyptus globulus</i> en los parámetros de pulpeo Kraft.....	53

## LISTA DE CUADROS Y FIGURAS

Cuadro No.	Página
1. Lista de fuentes de semilla de <i>E. globulus</i> evaluadas .....	18
2. Lista de fuentes de semilla de <i>E. grandis</i> evaluada. ....	19
3. Contenido de lignina soluble, insoluble y total de las muestras de <i>E. globulus</i> y <i>E. grandis</i> . ....	24
4. Valores de significancia del ANOVA para lignina de las muestras de <i>E. grandis</i> y <i>E. globulus</i> . ....	25
5. Valores de lignina soluble, insoluble y total por fuente de semilla para <i>E. grandis</i> y <i>E. globulus</i> . ....	25
6. Contenido de glucanos, xilanos , mananos, celulosa y ácidos urónicos para <i>E. grandis</i> y <i>E. globulus</i> . ....	27
7. Valores de significancia del ANOVA para los polisacáridos de las muestras de <i>E. grandis</i> y <i>E. globulus</i> . ....	28
8. Extractivos en etanol-tolueno y extractivos totales para muestras de <i>E. grandis</i> y <i>E. globulus</i> . ....	29
9. Cuadro resumen composición química, álcali activo, rendimiento de las muestras de <i>Eucalyptus grandis</i> . ....	30
10. Cuadro resumen composición química, rendimiento, álcali activo de las muestras de <i>E. globulus</i> . ....	31
11. Correlación componente químico - carga de álcali para <i>E. globulus</i> . ....	33
12. Correlación componente químico – carga de álcali para <i>E. grandis</i> . ....	33
13. Correlación componente químico-rendimiento para <i>E. globulus</i> . ....	35
14. Correlación componente químico-rendimiento <i>E. grandis</i> . ....	36

Figura No.	Página
1. Celulosa.....	2
2. a) Glucuronoxilano, b) glucomanano en madera de latifoliadas.....	3
3. Precursores de la lignina .....	4
4. a) guayacol, b) siringilaldehido.....	5
5. $\beta$ -sitosterol.....	7
6. Fibras.....	8
7. Reacciones en la etapa inicial de deslignificación. ....	12
8. Reacciones en la etapa principal de deslignificación.....	12
9. Formación de ácido hexenurónico a partir de ácido 4-O-metil-glucurónico. ....	15
10. Relación rendimiento vs. mananos para <i>E. globulus</i> . ....	34
11. Relación rendimiento vs. mananos/lignina total para <i>E. globulus</i> . ....	35
12. Rendimiento vs. glucanos para <i>E. grandis</i> .....	37
13. Relación rendimiento vs. celulosa para <i>E. grandis</i> .....	38
14. Relación rendimiento vs. glucanos / lignina total para <i>E. grandis</i> . ....	38
15. Relación rendimiento vs. celulosa / lignina total para <i>E. grandis</i> .....	39
16. Relación rendimiento vs. lignina soluble para <i>E. grandis</i> . ....	40
17. Relación rendimiento vs. lignina insoluble para <i>E. grandis</i> . ....	41

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Laboratorio de Bioquímica, al Laboratorio de Fisiología Vegetal y al Departamento Forestal por permitir el uso de sus instalaciones, en las cuales se efectuaron las determinaciones de composición química.

A INIA Tacuarembó y al Departamento Forestal por la financiación de la tesis.

## RESUMEN

De los múltiples factores de la madera que afectan al pulpeo Kraft, su composición química es uno de los más importantes. La determinación de su influencia permite mejorar la producción de celulosa y la selección de los materiales genéticos a plantar.

Se determinó su contenido de glucanos, xilanos, mananos, ácidos urónicos, celulosa, lignina soluble en ácido, lignina insoluble en ácido, lignina total, extractivos en etanol- tolueno y extractivos totales de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus grandis*. Los valores obtenidos se correlacionaron con la carga de álcali aplicado y con el rendimiento. De los componentes evaluados, para *E. globulus* se encontró correlación positiva significativa entre, rendimiento y contenido de mananos, relación mananos / lignina total. Para *E. grandis* se encontró un coeficiente de correlación positivo entre el rendimiento y el contenido de, celulosa, glucanos, lignina soluble, relación glucanos / lignina total, relación celulosa / lignina total y un coeficiente de correlación negativo entre el rendimiento y el contenido de lignina insoluble.

**Palabras clave:** composición química, pulpeo kraft, eucalipto

## SUMMARY

Multiple factors affect the Kraft pulping, one of the most important is the chemical composition of wood. The determination of its effect improves the evaluation of wood produced by a forest and the selection of trees for plantation.

For *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus grandis*, were determined their content of glucans, xilans, mannans, acid soluble lignin, acid insoluble lignin, extractives in ethanol toluene, total extractives, all of them were correlated with alkali charge and pulp yield.

The mannans and mannans / total lignin ratio in *E. globulus* were correlated significantly with yield. In both cases the correlation coefficient was positive. In the case of *E. grandis* the correlation coefficient was positive between yield and soluble lignin, glucans / total lignin ratio, cellulose / total lignin ratio, and the coefficient was negative between yield and insoluble lignin.

**Keywords:** chemical composition, kraft pulping, eucalypt

## INTRODUCCIÓN

Cuando se considera la producción de pulpa Kraft como un proceso que comienza en el bosque, se observa cómo las características de la madera afectan el proceso de pulpeo y cómo la adecuada selección de la especie y origen a forestar afecta las características de la madera a producir (Raymond, C.A. 2002; Cotterill, P.C. y Mac Rae, S. 1997). De estas características se considera que la composición química es la más importante con relación al rendimiento de pulpeo (MacLeod, M. 2007). Si a esto se suma que de los costos variables de una planta de pulpa Kraft la madera es el primero y los productos químicos se encuentran entre los cinco primeros (JICA/MIEM 1999) se deduce la importancia de evaluar cómo afectan los distintos componentes químicos de la madera el proceso de pulpeo.

De las especies forestadas en Uruguay con destino a la producción de pulpa las dos principales son *Eucalyptus grandis* y *Eucalyptus globulus* con una superficie de 194767 ha y 257516 ha respectivamente hasta el año 2008 (Dirección General Forestal 2009). Esto determinó que estas fueran las especies seleccionadas para su evaluación.

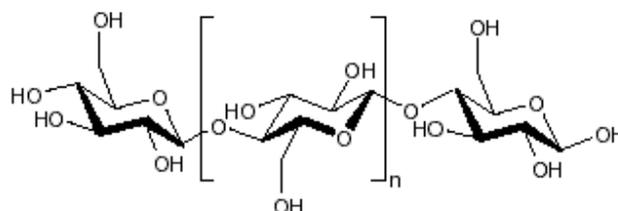
El objetivo de la presente tesis es determinar cómo influyen los componentes químicos de la madera de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus grandis* en los parámetros de pulpeo: carga de álcali activo aplicado y rendimiento en pulpa.

## REVISIÓN DE LA LITERATURA

### 1. Composición química de la madera

#### 1.1 Celulosa

La celulosa es el principal componente de la madera y el biopolímero de mayor abundancia terrestre. Consiste en un polisacárido formado por unidades de  $\beta$ -D-glucopiranosas unidas por enlaces 1-4 glucosídicos.



**Figura 1:** Celulosa

El grado de polimerización de la celulosa de la madera varía según la fuente bibliográfica de 4000-5000 (Mc Ginnis, G.P y Shafizadeh, F. 1980) a 10000 (Alen, R. 2000; Tsoumis, G 1991). Las moléculas de celulosa en la madera se encuentran dispuestas en sentido paralelo. A esta estructura se le llama celulosa I y es la que casi siempre se encuentra en la naturaleza (Delmer, P.D. 1999).

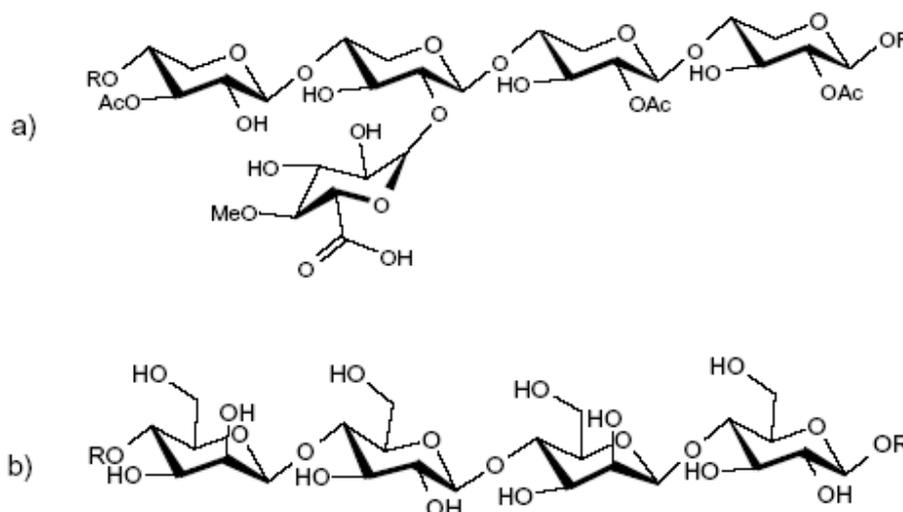
Para la madera de latifoliadas su proporción es de 50% en base seca (Alen, R. 2000). Para los eucaliptos el rango de contenido de celulosa es de 40% a 62% (Hillis, W.E. y Brown, A.G. 1984).

Al agrupamiento de las moléculas de celulosa en haces se le denomina fibrillas las que a su vez se encuentran agrupadas formando microfibrillas. Los agregados de microfibrillas forman las macro fibrillas, las cuales pueden observarse mediante el microscopio óptico. Las fibrillas poseen un diámetro de 3.5  $\mu\text{m}$  y las microfibrillas de 10 a 30  $\mu\text{m}$  (Tsoumis, G. 1991).

La celulosa I presenta zonas cristalinas y amorfas denominándose grado de cristalinidad al porcentaje de regiones cristalinas. Este varía dependiendo del método utilizado para su medición (Litiä, T. 2002) aunque se considera que aproximadamente dos tercios de la celulosa de la madera es cristalina (Tsoumis, G. 1991). El tamaño de las regiones cristalinas es mayor para madera de tensión con respecto a la madera normal (Washusen, R. y Evans, R.2001).

## 1.2 Hemicelulosas

Las hemicelulosas son un conjunto de polisacáridos que forman parte de la sustancia de la pared celular. A diferencia de la celulosa las hemicelulosas están formadas por unidades de distintos azúcares, para las latifoliadas las unidades son D-xilosa y ácido 4-O-metil-D-glucurónico, las cuales forman los glucuronoxilanos y D-glucosa, D-manosa, las que forman los glucomananos.



**Figura 2:** a) Glucuronoxilano, b) glucomanano en madera de latifoliadas.

Las unidades de xilosa están unidas entre sí por enlaces 1→4 glucosídicos. Cada 2 o 3 unidades de xilosa se encuentra una unidad de ácido 4-O-metil-D-glucurónico unida a la xilosa a través de un enlace 1→2, las unidades de ácido poseen grupos acetilo en una relación de 6 cada 10 unidades de xilosa.

Los glucuronoxilanos forman del 15-30% de la madera de latifoliadas (Sjöström, E. 1981).

Los glucomananos de las latifoliadas están formados por unidades de glucosa y manosa unidos por enlaces 1→4, aunque la glucosa y la manosa no se encuentran siempre en igual proporción dado que su relación va de 1:1 a 1:2 dependiendo de la

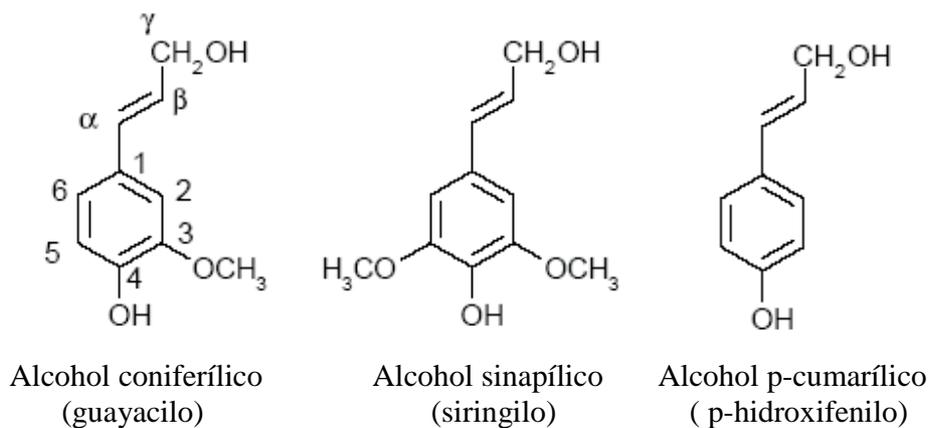
especie. El porcentaje de este polisacárido en la madera es menor al 5% en base seca (Sjöström, E. 1981).

A diferencia de la celulosa las hemicelulosas no presentan zonas cristalinas y su grado de polimerización es de entre 100-200 (Alen, R. 2000; Mc Ginnis, G.P y Shafizadeh, F. 1980).

### 1.3 Lignina

Luego de la celulosa, la lignina es el mayor biopolímero en abundancia terrestre (Boerjan, W. *et al.* , 2003). Se encuentra en madera de latifoliadas en proporción de 14%-35% (Tsoumis, G. 1991).

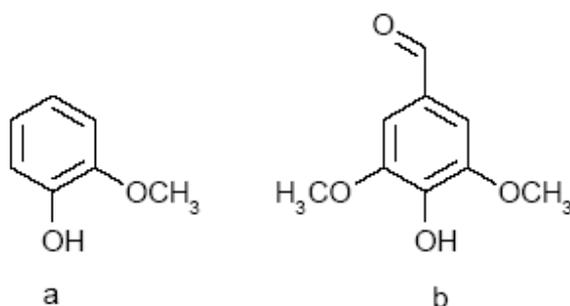
Los tres principales monómeros a partir de los cuales se forma la lignina son alcohol cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico.



**Figura 3:** Precursores de la lignina

En la madera de coníferas la principal unidad que forma la lignina es el alcohol coniferílico. En el caso de las latifoliadas la relación entre el alcohol sinapílico y el alcohol coniferílico es en promedio 1:1 aunque en el caso de los eucaliptos se

encuentran relaciones de 2:1 (Lima, C.F. *et al.*, 2008) a 6.4:1 (del Río, J.C. *et al.*, 2005). Estas relaciones figuran en la bibliografía como relación siringilo/guayacilo (S/G) debido a que parte de la estructura del alcohol coniferílico es similar al guayacol y parte de la estructura del alcohol sinapílico es similar al siringilaldehído.



**Figura 4:** a) guayacol, b) siringilaldehído

Aunque se conocen otros monómeros además de los ya mencionados que forman parte de la lignina (en pequeña proporción para árboles no transgénicos) (Boerjan, W. *et al.*, 2003) y se ha determinado el tipo de enlaces entre las unidades, se desconoce la estructura de la lignina.

Los principales enlaces entre las unidades son:

Carbono-Carbono	Porcentaje del total de enlaces
5-5	5-20%
$\beta$ -5	5-10%
Éter	
$\beta$ -O-4	35-60%
$\alpha$ -O-4	5-10%
5-O-4	5-10%

Se considera que cuanto mayor es la relación S/G menor es la proporción de enlaces carbono-carbono y la lignina se degrada más fácilmente en el proceso de producción de pulpa química.

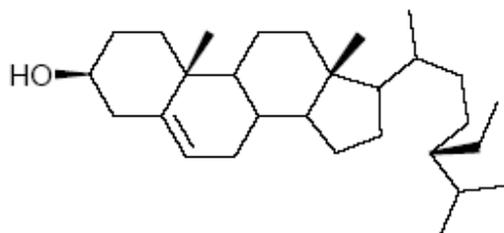
En cuanto al peso molecular de la lignina en la madera este es desconocido. La obtención de lignina de madera molida (MWL) por el método de Bjorkman que consiste en la molienda de aserrín por 48hrs. en tolueno y la extracción del polvo obtenido con una mezcla de dioxano agua por 24hrs. (Holmbom, B. y Stenius, P. 2000), permite obtener un rango de peso molecular de 11000 a 20000 (grado de polimerización 60-100), dependiendo de la bibliografía consultada (Alen, R. 2000; Glasser, W.G 1980; Glennie, D.W y McCarty, J.L 1967) teniendo una polidispersidad de 2.5-3.0 (Sjöström, E. y Westermark, V. 1999) esto indica que el peso de las moléculas obtenidas de MWL varían en un rango amplio.

Se ha encontrado que entre los carbohidratos y la lignina existen interacciones físicas y químicas como enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals y enlaces covalentes. Estos últimos se han comprobado solo entre la lignina y las hemicelulosas, no se han encontrado enlaces covalentes entre la lignina y la celulosa. Los principales enlaces lignina-hemicelulosas para las latifoliadas son bencil ésteres y fenil-glucosídicos.

#### **1.4 Extractivos**

El término extractivos abarca una gran variedad de sustancias las cuales pueden ser separadas de la madera mediante el uso de solventes neutros. Se han identificado miles de compuestos en los extractivos de distintas especies los que incluyen, mono y polisacáridos, terpenos y terpenoides, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, alcoholes y fenoles.

Para madera de eucaliptos se han identificado varias decenas de componentes (Cruz, M.P. *et al.*, 2006) de los cuales el principal es el  $\beta$ -sitosterol el que se encuentra tanto en forma libre como formando ésteres.



**Figura 5:**  $\beta$ -sitosterol.

Los compuestos que forman los extractivos pueden ser materiales de reserva (ej: almidón) o pueden proteger al árbol contra el ataque de insectos, hongos u otros agentes biológicos.

Aunque los extractivos se encuentran en la madera en pequeña proporción la gran diferencia de comportamiento de algunas especies con respecto a otras en cuanto a olor, inflamabilidad, color y ataque de agentes biológicos se debe a la distinta composición y cantidad de extractivos.

## **2. Anatomía de la madera**

La madera de latifoliadas a las cuales pertenece el género *Eucalyptus* se encuentra formada por tres tipos de células: fibras, miembros de vasos y parénquima.

Las células de parénquima tienen como finalidad el almacenamiento de nutrientes. Son células de forma prismática, siendo sus dimensiones 0.1-0.22 mm de largo y 0.01 a 0.05 mm de ancho (Tsoumis, G. 1991).

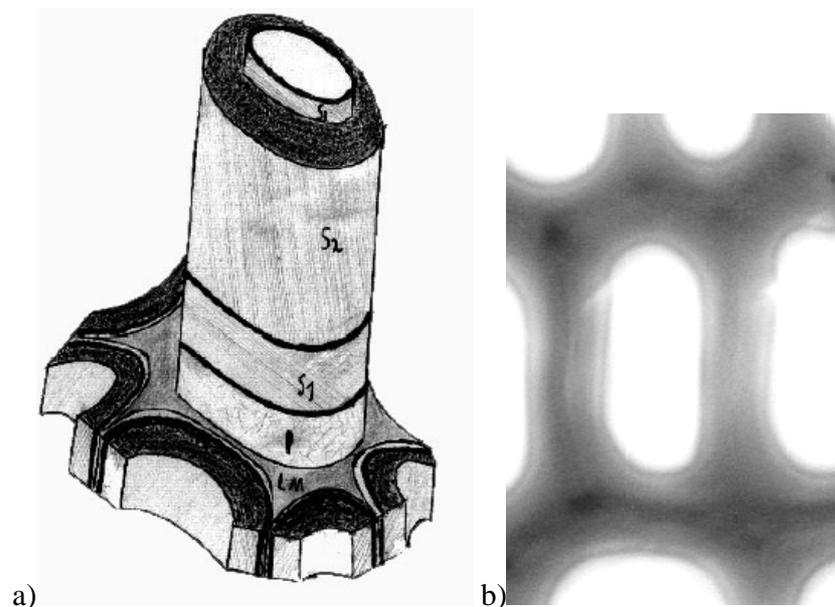
Los miembros de vasos son células especializadas en la conducción del agua de las raíces a las hojas. Estas se encuentran dispuestas una a continuación de otra conectándose a través de perforaciones.

Desde el punto de vista del uso de la madera las fibras son las células de mayor importancia. Estas forman más del 50% de la misma y tienen como función sostén y

conducción aunque esto en menor proporción con respecto a los vasos. Las fibras le dan resistencia a distintos esfuerzos a la madera y determinan las propiedades del papel.

En el caso de las fibras de *E. grandis* sus dimensiones son, longitud 0.87mm, diámetro 22  $\mu\text{m}$  y para *E. globulus* longitud 0.93 mm y diámetro 21  $\mu\text{m}$  (Cotterill, P. y MacRae, S. 1997)

Al observarse las fibras en la madera pueden distinguirse tres capas, la lámina media (LM) la cual mantiene unidas a las fibras, la pared primaria (P) y la pared secundaria (S) la cual se divide en tres ( $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ).



**Figura 6:** Fibras. a) Estructura de la célula de la madera, lámina media (LM), pared primaria (P), capa 1 ( $S_1$ ), capa 2( $S_2$ ), capa 3 ( $S_3$ ) de la pared secundaria (adaptado de, Alen, R. 2000; Tsoumis, G. 1991; Sjöström, E. 1981; McGinnis, G.R. y Shafizadeh, F. 1980); b) vista microscópica de corte transversal de fibras de *E. grandis*.

La lámina media se encuentra compuesta principalmente de lignina y un porcentaje bajo de hemicelulosa, la lignina es principalmente guayacólica (Terashima, N. y Atalla, R.H. 1995).

Aunque en menor proporción que en la lámina media, la lignina es el principal componente de la pared primaria. En esta las microfibrillas de celulosa no se encuentran orientadas en forma definida sino que están dispuestas en forma cruzada. Casi la totalidad de la celulosa de las fibras se encuentra en la pared secundaria. De las tres capas en las que se divide la pared secundaria la capa S1 es la que se encuentra a continuación de la pared primaria. Las microfibrillas en la capa S1 se encuentran dispuestas en capas alternadas en las cuales las microfibrillas tienen una orientación S o Z. La orientación S indica que las microfibrillas se arreglan formando un espiral que sube en sentido izquierdo a la vista del observador, en la orientación Z el espiral sube en sentido derecho. El ángulo que forman las microfibrillas puede encontrarse entre 50%-90%. De toda la pared celular la capa S2 es la de mayor espesor. La orientación de las microfibrillas en esta capa es casi paralela al eje axial en la madera adulta pues el ángulo microfibrilar disminuye con la edad del árbol. Al igual que la capa S1, S2 esta formada principalmente por celulosa.

La capa S3 es la más interna de las capas de la pared secundaria es más fina que la capa S1 y al igual que esta posee microfibrillas orientadas en sentido S y Z las cuales forman unas 6 capas.

La celulosa en la madera dispuesta en las microfibrillas cumple la función de proporcionarle resistencia y dado que el tronco debe soportar las ramas, los efectos ambientales como el viento y ubicar la copa en la mejor posición dentro del dosel para captar la luz, esto provoca que los principales esfuerzos ocurran en el sentido axial. Por lo que en la pared S2, la cual es la de mayor espesor y contenido de celulosa, las microfibrillas se ubican en sentido casi axial de modo de darle mayor resistencia al fuste.

De toda la lignina de la fibra, la mayor proporción se encuentra en la capa S2 de la pared secundaria debido a que esta es la de mayor espesor. La lignina es el principal componente en la lámina media y junto con las hemicelulosas actúan como adhesivo entre las fibras.

La lignina y las hemicelulosas en la madera cumplen la función de mantener unidas las microfibrillas e inciden sobre el contenido de humedad (Walker, J. 2006).

### 3. Pulpeo

El pulpeo Kraft consiste en el tratamiento de astillas de madera con una solución de sulfuro e hidróxido de sodio a una temperatura de entre 150°C y 180°C (Bryce J.R.G. 1980; Kleppe, P.J. 1970) con el objetivo de lograr la disolución de la lignina de la lámina media y permitir la separación de las fibras (Gullichsen, J. 2000). El rendimiento de pulpeo el cual se define como la relación masa seca de pulpa obtenida / masa seca de madera procesada expresado en porcentaje, es del 50% para el pulpeo Kraft lo cual se explica por la disolución de la lignina y de la mayor parte de las hemicelulosas.

Existen múltiples factores que influyen en el proceso Kraft, los relacionados con el bosque, la madera y el pulpeo. Entre los más importantes se mencionan:

#### Silviculturales:

- Espaciamiento de plantación de los árboles (Ferreira, G.W. *et al.*, 1997)
- Edad de cosecha (Backman, M.E. y García de León, J.P. 2003)
- Origen (Miranda, I. y Pereira, H. 2002)
- Sitio de plantación (Miranda, I. y Pereira, H. 2002)

#### Características de la madera:

- Anatómicas (Wimmer, R. *et al.*, 2002)
- Composición química (White, D.E. *et al.* 2009; Wallis, A.F.A. *et al.*, 1996)
- Densidad (Santos, A. *et al.*, 2008; Setúbal, S.C. *et al.*, 2004)
- Contenido de humedad (Gullichsen, J. 2000)
- Sanidad (Poke, F.S. *et al.*, 2006)
- Relación albura / duramen (Mariani, S. *et al.*, 2005)

Parámetros de pulpeo:

- Tamaño de los chips (MacLeod, M.y Port, A. 2008)
- Carga de álcali (Valim, G. *et al.*, 2002 ; Colodette, J.L. *et al.*,2002)
- Sulfidez (Colodette, J.L. *et al.*, 2002; Carvalho, M.G. y Figueiredo, M.M. 2000)
- Temperatura (Valim, G. *et al.*, 2002; Carvalho, M.G. y Figueiredo, M.M. 2000)
- Tiempo (Valim, G. *et al.*, 2002; Carvalho, M.G. y Figueiredo, M.M. 2000)
- Impregnación (MacLeod, M. 2007)

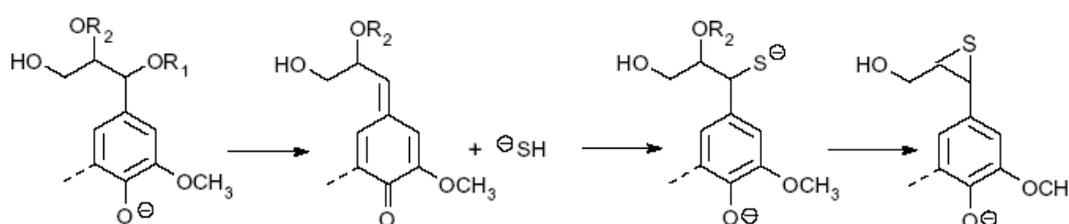
Debe considerarse que puede existir interacción entre los distintos factores silviculturales mencionados lo cual puede afectar la composición química de la madera (Poke, F.S. *et al.*, 2006; Backman, M.E. y García de León, J.P. 2003; Miranda, I. y Pereira, H. 2002). A su vez madera con distinta composición química requiere distintas condiciones de cocción y produce diferentes rendimientos (White, D.E. *et al.*, 2009; del Río *et al.*, 2005; Valim, G. *et al.*, 2002).

### **3.1 Reacciones de la lignina**

Dado que el objetivo del pulpeo Kraft es la disolución de la lignina para lograr la separación de las fibras y en el caso de pulpa con destino al blanqueo obtener una pulpa con un contenido de lignina bajo, este componente es al que se le asigna más importancia en el control del proceso de producción de pulpa.

La primera etapa del proceso de deslignificación ocurre durante el período de calentamiento e impregnación de los chips. Las reacciones que ocurren en esta etapa son la ruptura de los enlaces  $\alpha$ -arileter y  $\beta$ -arileter en unidades fenólicas. Estas unidades son las que tienen un grupo hidroxilo unido al carbono 4, este grupo se encuentra ionizado en las condiciones de cocción Kraft, lo que permite la formación de intermediarios

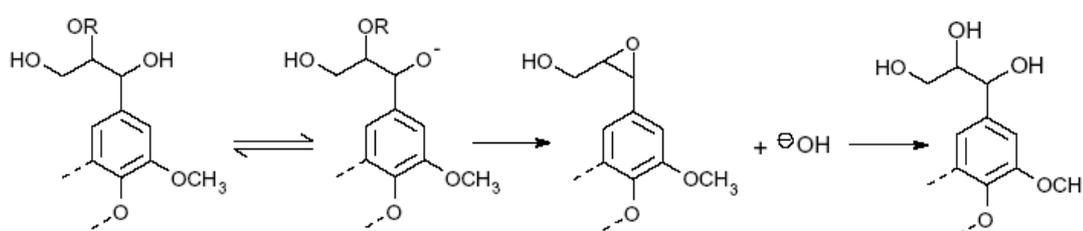
quinónicos durante la reacción favoreciendo la eliminación del grupo unido al C $\alpha$  y el ataque del hidrosulfuro el cual reacciona con el C $\beta$  favoreciendo la eliminación del grupo unido a este carbono.



**Figura 7:** Reacciones en la etapa inicial de deslignificación.

En esta etapa la temperatura es menor a 140 °C y se disuelve en el entorno del 20% de la lignina (Alen,R. 2000).

La segunda etapa de deslignificación ocurre por encima de 140°C, en esta se disuelve la mayor parte de la lignina de la madera. Las principales reacciones que ocurren son la ruptura de los enlaces  $\beta$ -arileter en estructuras no fenólicas. El mecanismo de la reacción consiste en la ionización del grupo unido al C $\alpha$  o C $\gamma$  y la formación de un epóxido lo cual provoca la ruptura del enlace  $\beta$ -O.



**Figura 8:** Reacciones en la etapa principal de deslignificación.

En una tercera etapa de deslignificación (etapa residual) se disuelve entre el 10 y 15% de la lignina así como ocurre una degradación de los carbohidratos presentes en la madera (Sixta, H *et al.*, 2006).

Las reacciones que ocurren en la primera y segunda etapa de deslignificación provocan la reducción en el peso molecular de la lignina y la formación de grupos hidroxilo lo cual permite la disolución de la lignina en el licor de cocción (Mc Ginnis, G.P. y Shafizadeh, F. 1980).

Si se considera las características de los enlaces que se encuentran en la lignina del 50% al 70% son  $\alpha$  o  $\beta$  arileter (Alen, R. 2000), por lo tanto pueden reaccionar durante el proceso de cocción provocando una reducción en el peso molecular de la lignina. La presencia de enlaces carbono-carbono como 5-5 o  $\beta$ -5 dificultan la disolución de la lignina debido a que en general no reaccionan durante el proceso de cocción. Por lo tanto si la posición C5 se encuentra ocupada, como ocurre en el caso de las unidades siringílicas, no se forman los enlaces 5-5 o  $\beta$ -5 que son la mayoría de los enlaces carbono-carbono de la lignina (Alen, R. 2000). Una mayor proporción de unidades siringílicas en la lignina no solo disminuye la cantidad de enlaces C-C sino que provoca que la lignina sea más reactiva debido a que favorece la ruptura de los enlaces  $\beta$ -arileter (Lima, C.F. *et al.*, 2008). Esto provoca que cuanto mayor es la relación siringilo/guayacilo mayor es el rendimiento del proceso de pulpeo Kraft (del Río, J.C. *et al.*, 2005; Borges, F.J. *et al.*, 2008).

### **3.2 Reacciones de los carbohidratos**

La principal reacción de los carbohidratos en el proceso de pulpeo es la reacción de “peeling” que consiste en la eliminación de la unidad que se encuentra en el extremo reductor de la cadena por un mecanismo de beta-alcoxi eliminación. Esta reacción continúa con las sucesivas unidades reductoras que se forman hasta que ocurre la

reacción de detención. La reacción de detención consiste en la formación de un ácido sacarínico a partir de la unidad reductora lo cual impide que continúe la disminución de la longitud de la cadena.

Los enlaces glicosídicos pueden reaccionar por hidrólisis alcalina, esto ocurre a una velocidad significativa a una temperatura de entre 160°C y 180°C. Esta reacción genera nuevos grupos reductores, lo que permite la ocurrencia de la reacción de “peeling” secundario (Alen, R. 2000; Mc Ginnis, G. y Shafizadeh, F. 1980).

Las distintas reacciones que ocurren durante el proceso de cocción provocan que se disuelva del 7% al 15% de la celulosa y del 60% al 70% de las hemicelulosas (Fardim, P. y Durán, N. 2004; Alen, R. 2000; Genco, J.M. *et al.*, 1990). La diferencia de comportamiento de estos carbohidratos se debe a su grado de polimerización (GP) y a su disposición en las fibras. Mientras que la celulosa posee un GP de 10000 y un alto grado de cristalinidad las hemicelulosas son polímeros amorfos de unas 150 unidades. Dado que en la reacción de “peeling” se disuelve entre 50 y 60 unidades de glucosa de la celulosa antes que ocurra la reacción de detención (McGinnis, G. y Shafizadeh, F. 1980) el efecto de esta reacción es mucho más importante sobre las hemicelulosas que sobre la celulosa. Esta posee zonas cristalinas que son menos accesibles al álcali que las zonas amorfas, las cuales reaccionan primero determinando la menor reactividad de la celulosa (Alen, R. 2000).

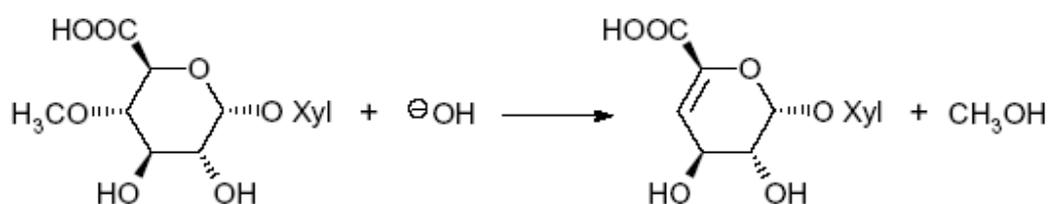
La disminución en el GP de los carbohidratos no solo provoca una disminución en el rendimiento del pulpeo sino que también afecta las propiedades mecánicas de la pulpa. Cuanto mayor es el grado de polimerización de la celulosa, mayor es la resistencia mecánica de la pulpa (Robinson, J.V. 1980). En general se considera que cuanto mayor es el contenido de hemicelulosas (Robinson, J.V. 1980) y cuanto mayor es la proporción de ácidos urónicos en la hemicelulosa mejores propiedades mecánicas tiene la pulpa (Danielsson, S. 2007; Fardim, P. y Durán, N. 2004).

Aunque la disolución de las hemicelulosas afecta al rendimiento, tiene un efecto favorable sobre la deslignificación, ya que al disolverse provoca el aumento del tamaño de los poros de las células de la madera lo que favorece la difusión de las moléculas de

lignina. Cuanto mayor es el tamaño de estos poros mayor es el peso molecular de las moléculas que difunden a través de estos, lográndose una mayor velocidad de deslignificación (Bryce, J.R.C. 1980; Kerr, A.J. y Goring, D.A. 1975).

En las condiciones de pulpeo cuando se utiliza una baja carga de álcali, alta sulfidez, baja temperatura o se agregan aditivos como antraquinona o polisulfuros se favorece la retención de las hemicelulosas. Esto junto con el fenómeno de reprecipitación de los xilanos provoca una mejora del rendimiento (Gustavsson, G. 2006; Genco, J.M. *et al.*, 1990; Bryce, J.R.G. 1980).

Durante el proceso de cocción el ácido 4-O-metil-glucurónico presente en las hemicelulosas reacciona mediante un mecanismo de beta-eliminación del grupo metoxilo, produciéndose ácido hexenurónico.



**Figura 9:** Formación de ácido hexenurónico a partir de ácido 4-O-metil-glucurónico.

El ácido hexenurónico evita que continúe produciéndose la reacción de peeling favoreciendo la retención de los glucuronoxilanos en la pulpa (Jiang, Z.-H. *et al.*, 2002). Aunque los ácidos hexenurónicos se forman y disuelven durante el proceso de pulpeo, la relación entre la velocidad de formación y disolución es tal que para el grado de deslignificación habitual que se alcanza en el pulpeo de madera de eucalipto, el contenido de ácidos hexenurónicos solo aumenta durante el proceso por lo que alcanza su máximo valor al final de la cocción (Sixta, H. y Rutkowska, E.W. 2007; Johansson, D. y Germgård, U. 2006; Daniel, A.I.D. *et al.*, 2003).

El efecto del contenido de ácidos hexenurónicos en el blanqueo de la pulpa Kraft y en sus propiedades se encuentra bajo debate. Aunque se considera que tiene un efecto sobre el consumo de agente blanqueador como el bióxido de cloro (Alen, R. 2000) , se ha encontrado para la pulpa de eucalipto que no existe una correlación clara entre el consumo de dióxido de cloro y el contenido de ácidos hexenurónicos (Colodette, J.L. *et al.*, 2008; Daniel, A.I.D. *et al.*, 2003). Para la reversión del color de la pulpa, lo cual consiste en la pérdida de su blancura se ha observado una correlación positiva con el contenido de ácidos hexenurónicos (Sevastyanova, O. 2005). Aunque para muestras de pulpa de eucalipto blanqueadas bajo distintas condiciones no se ha encontrado una correlación clara entre el contenido de ácido hexenurónico y la reversión del color (Colodette, J. *et al.*, 2008)

Dado que el ácido hexenurónico se produce a partir de ácido 4-O-metil-glucurónico, se considera que maderas con alto contenido de este ácido producen pulpas con altos contenidos de ácido hexenurónico (Andrew, J. *et al.*, 2008) y dado que la disminución en el contenido de estos solo podría lograrse en condiciones que afectan las características de la pulpa (Gustavsson, C. 2006), la selección de madera con bajo contenido de ácido 4-O-metil-glucurónico permitiría controlar el contenido de ácidos hexenurónicos al final de la etapa de pulpeo.

### **3.3 Reacciones de los extractivos**

Dado que los extractivos son componentes de la madera que se busca disolver durante el proceso de pulpeo, un mayor contenido de estos provoca la obtención de una menor cantidad de pulpa y por lo tanto un menor rendimiento de pulpeo.

La presencia de los extractivos dentro de las células de la madera como en el caso de las tñides en los vasos dificultan el acceso del licor de cocción, lo cual lleva a que se utilicen cargas de álcali mayores (de Almeida, J. M. y de Jesús 2001) provocando un menor rendimiento por una mayor disolución de celulosa y hemicelulosas.

A los depósitos provenientes de los extractivos tanto en los equipos como en la pulpa se les denomina “pitch”. Pueden ser consecuencia de acumulación de extractivos sin disolver así como de jabones de calcio de ácidos grasos. Aunque los jabones que se forman de la reacción de la soda con los ácidos grasos o los ésteres de estos ácidos tienen un efecto benéfico en la disolución de los componentes neutros de los extractivos como hidrocarburos, alcoholes grasos, esteroides, etc.

Debe indicarse que pese a las condiciones favorables que presenta el licor de cocción a la hora de remover los extractivos se ha encontrado que para madera de eucalipto solo el 29% de los extractivos se disuelve en el licor negro (de Jesús *et al.*, 2000).

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para un estudio previo a este se extrajeron muestras de un ensayo de *Eucalyptus globulus* y uno de *Eucalyptus grandis* de la red de ensayos del PNF del INIA. En cada ensayo se eligieron los orígenes con un crecimiento superior a la media de cada ensayo (Resquin, F. *et al.*, 2005). Parte de ese muestreo se utilizó para realizar análisis de pulpeo y el resto para el estudio de la composición química de la madera lo cual se presenta en este trabajo.

Para el caso de *E. globulus*, a excepción de un lote de semilla que fue colectado en una plantación ubicada en la región sureste del país (Lavalleja), el resto de los materiales evaluados provienen del área de distribución natural de esta especie que corresponde a la región sur del estado de Victoria (Australia), el estrecho de Bass y la isla de Tasmania. Para este estudio se utilizaron muestras procedentes de un ensayo de 9 años instalado en zona 2 CONEAT próximo a la ciudad de Minas. La lista de materiales genéticos evaluados se presenta en el cuadro 1.

**Cuadro 1.** Lista de fuentes de semilla de *E. globulus* evaluadas

Código	Origen	Latitud	Longitud	Altitud
1	Jeeralangs-Yarram. VIC	38.24	146.31	225
7	Flinders Island. TAS	40.06	148.00	15
10	N Cape Barren Island. TAS	40.22	148.13	20
12	Pepper Hill Road. TAS	41.38	147.51	540
16	Moogara. TAS	42.47	146.55	500
20	Blue Gum Saddle. TAS	43.13	146.55	250
Diano	Local (Lavalleja)			

Para *E. grandis*, se utilizaron muestras provenientes de un ensayo de 10 años instalado en la zona 9 CONEAT próximo a la localidad de Tres Bocas (Río Negro). La mayoría de los materiales evaluados provienen de la región de Coffs Harbour en el estado de Nueva Gales del Sur (Australia).

**Cuadro 2.** Lista de fuentes de semilla de *E. grandis* evaluada.

Código	Origen	Latitud	Longitud	Altitud
3	NW C. Harbour. NSW	30.06	153.05	290
5	15 km. N.C Harbour. NSW	30.10	153.07	100
6	Near C. Harbour. NSW	30.05	153.01	300
7	Near C. Harbour. NSW	30.14	153.05	200
8	Near C. Harbour. NSW	30.13	153.02	130
17	Wedding Bells SF. NSW	30.10	153.07	100
16	Huerto semillero C. Harbour. NSW	30.08	153.07	100

De cada material genético se seleccionaron árboles tratando de muestrear la variabilidad existente en cuanto al crecimiento dentro de cada ensayo. Para esto, sin considerar ni los árboles suprimidos ni los de borde, se seleccionaron árboles pertenecientes a tres clases diamétricas: 3 árboles del estrato de menor diámetro (F), 5 árboles del estrato intermedio (M) y 3 árboles del estrato de mayor diámetro (G).

De cada árbol apeado se extrajeron muestras (discos) a diferentes alturas (0, 25, 50, 75 y 100% de la altura comercial, 8 cm con corteza).

De cada uno de los discos se extrajo una muestra la cual fue chipeada manualmente para obtener una muestra compuesta de chips de cada uno de los estratos diamétricos mencionados. Una parte de los mismos fue utilizada para los ensayos de pulpeo y el resto fue procesada en un molino marca MARCONI modelo MA 680 para obtener un tamaño de grano de 40 a 60 mesh para los análisis de composición química. Previa clasificación de los chips se condujeron los ensayos de pulpeo kraft en un digestor rotativo con cuatro cápsulas, cada una con una capacidad para aproximadamente 250 g de madera seca. Las condiciones de cocimiento, tratando de obtener un índice Kappa de  $18 \pm 1$ , fueron las siguientes:

Temperatura máxima (°C)	170
Sulfidez (%)	25
Tiempo hasta temp. Máxima (min)	90
Tiempo a la máx. Temp. (min.)	50
Relación licor/madera	3.5/1
Alcali activo (% como Na <sub>2</sub> O)	variable

Una vez obtenidas las pulpas se determinó (entre otros parámetros):

- rendimiento depurado (Rd)
- índice Kappa (Norma TAPPI T-236 om 85-1998)

De cada una de las muestras de madera procesadas con el molino, se obtuvieron tres muestras de 0.5g para determinar, contenido de humedad, extractivos en etanol-tolueno, extractivos totales. El contenido de humedad se determinó mediante secado de la muestra a 105°C hasta peso constante. La determinación de los extractivos en etanol-tolueno se efectuó colocando la muestra en un sobre de papel de filtro y este en un soxhlet. Las extracciones se efectuaron durante 8 horas., luego la muestra se dejó secar al aire y finalmente se secó a 105°C hasta peso constante. Este valor junto con el calculado de masa seca inicial se utilizó para determinar la cantidad de material disuelto en la extracción y su porcentaje en la madera.

Los extractivos totales se determinaron colocando un sobre de papel de filtro con la muestra de madera, 8 horas. en un soxhlet con una solución de etanol - tolueno 1:2 en el balón, 8 horas. con etanol 95% y finalmente cuatro extracciones en una vaso de bohemia con agua a 100°C durante 1 hora cada vez. La muestra se secó hasta peso constante, el peso obtenido es el de la madera libre de extractivos que junto con el calculado de masa seca inicial permite determinar el contenido de extractivos totales.

El método utilizado para la determinación del contenido de lignina fue adaptado de Sluiter y Ehrman (Sluiter, A. 2007; Ehrman, T. 1996). Se prepararon tres muestras de 1g dos para determinación de lignina y una para contenido de humedad.

Las muestras para contenido de lignina se colocaron en tubos con tapa rosca y a cada muestra se le agregó 10 ml de ácido sulfúrico 72% y se colocaron en un baño de agua a 30°C por una hora. Cada muestra se transfirió cuantitativamente a un matraz mediante 280 ml de agua destilada obteniéndose una solución de 4% de ácido sulfúrico. Esta se colocó en autoclave a 120°C por una hora. Se determinó el peso de la solución y el matraz a los efectos de calcular el volumen de líquido y la concentración de los componentes de la madera disueltos. Una vez que la solución alcanzó la temperatura ambiente se filtró a través de un crisol filtrante de vidrio sinterizado de porosidad fina, de 50 ml. El sólido retenido en el filtro es lignina insoluble en ácido o lignina Klason. El sólido y el crisol se secaron a 105°C hasta peso constante.

Una toma de 5 ml del hidrolizado se diluyó a 100ml de volumen final y se midió la absorbancia a 205 nm tomándose una absorptividad de 110 l/g-cm a los efectos del cálculo de la concentración de la lignina soluble. La lignina total se calculó como la suma de la lignina insoluble y la lignina soluble.

El contenido de glucanos, xilanos, mananos se determinó a partir de los hidrolizados obtenidos para cada muestra mediante el método de Scott (Scott, R.W. 1976) así como el contenido de ácidos urónicos (Scott, R.W. 1979). Los glucanos, xilanos, mananos, celulosa, ácidos urónicos, lignina soluble, lignina insoluble y lignina total se expresan como porcentaje de madera libre de extractivos. Los carbohidratos se expresan en su forma anhidra utilizándose los coeficientes de 0.9 para glucosa, manosa, 0.88 para xilosa y 0.918 para ácidos urónicos por lo que la glucosa, xilosa, manosa se presentan como glucanos, xilanos y mananos. Para determinar los valores de estos componentes se efectuaron las correcciones debidas a la interferencia de la lignina soluble y del ácido 4-O-metilglucurónico. Los ácidos urónicos se expresan como ácido 4-O-metilglucurónico.

El contenido de celulosa se calculó como la diferencia entre los glucanos y los mananos. Esto se basa en considerar que en las hemicelulosas las unidades de glucosa y manosa se encuentran en una relación 1:1 (Wallis, A.F.A. *et al.*, 1996). De este modo del contenido total de glucanos la proporción que no forma parte de las hemicelulosas se encuentra en la celulosa. Esto implica que se considera que si la madera poseía algo de almidón este se extrajo en el proceso de obtención de madera libre de extractivos.

Se efectuó un análisis de varianza entre fuentes de semilla de cada uno de los parámetros químicos medidos tomando como repeticiones las clases diamétricas. Se calculó el coeficiente de correlación de Pearson con un  $\alpha=0,05$  entre los componentes químicos analizados y el rendimiento así como entre los componentes químicos y la carga de álcali. Los cálculos se efectuaron utilizando el software R versión 2.6.2.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN:**

En el cuadro 3 se presentan los valores de contenido de lignina para las dos especies. Así como la varianza, desviación estándar y coeficiente de variación para las muestras y las repeticiones. Estas últimas corresponden a los valores de los análisis por duplicado efectuados sobre cada muestra. Los valores del cuadro 3 son el promedio de las repeticiones

Si se considera a los efectos comparativos los valores de bibliografía de desviación estándar y coeficiente de correlación para las repeticiones de lignina insoluble por el método Klason. Se encuentra un rango de 0,32% a 1,55% para la desviación estándar y de 1,26% a 5,8% para el coeficiente de variación (Perlas, H. y Traversa, I. 1993; Templeton, D. y Ehrman, T. 1995). Por lo cual los valores que se presentan en el cuadro 3 de desviación estándar y coeficiente de variación de las repeticiones para lignina insoluble de *E. globulus* y *E. grandis* se encuentran dentro del rango de bibliografía.

A los efectos de determinar si los métodos utilizados para determinar lignina soluble, insoluble y total presentan una variabilidad suficientemente baja como para encontrar diferencias entre los valores muestrales. Se efectuó un análisis de varianza (ANOVA) en el que se tomaron como tratamientos a las muestras. Los valores de significancia para el ANOVA se presentan en el cuadro 4. En éste puede observarse que los métodos utilizados permitieron encontrar diferencias significativas entre valores muestrales. Dado que si se considera una significancia de 0,05 los valores del cuadro 4 son menores a éste valor.

**Cuadro 3:** Contenido de lignina soluble, insoluble y total de las muestras de *E. globulus* y *E. grandis*.

<i>E. grandis</i>				<i>E. globulus</i>			
Código	Lignina insoluble	Lignina soluble	Lignina Total	Código	Lignina insoluble	Lignina soluble	Lignina Total
3F	25,89 ab			1F	20,73 a	4,65 ab	25,38 a
3M	25,50 ab	3,38 ab	28,88 ab	1M	21,71 a	4,88 ab	26,59 a
3G	24,95 a	3,64 ab	28,60 a	1G	23,66 bc	4,57 ab	28,23 b
5F	26,25 ab			7F	21,38 a	5,00 ab	26,38 a
5M	26,99 ab	3,43 ab	30,42 ab	7M	22,42 ab	4,57 ab	26,99 a
5G	24,96 a	3,80 ab	28,76 a	7G	24,11 bc	4,35 a	28,45 b
6F	27,13 ab	3,34 ab	30,47 ab	10F	22,20 a	4,41 a	26,61 a
6M	24,75 a	3,71 ab	28,46 a	10M	24,15 bc	4,83 ab	28,98 b
6G	26,15 ab	3,40 ab	29,54 ab	10G	21,30 b	4,43 a	25,73 a
7F	24,15 a	3,73 ab	27,88 a	12F	22,70 ac	4,92 ab	27,62 b
7M	27,03 ab	3,91 ab	30,94 ab	12M	23,07 ac	4,91 ab	27,98 b
7G	26,72 ab	3,62 ab	30,33 ab	12G	22,18 a	4,39 a	26,57 a
8F		3,57 ab		16F	21,43 a	4,58 ab	26,01 a
8M	26,74 ab	3,40 ab	30,14 ab	16M	21,89 a	4,73 ab	26,61 a
8G	27,63 b	3,30 a	30,93 ab	16G	21,87 a	4,77 ab	26,64 a
16F	24,97 a	3,64 ab	28,61 a	20F	21,88a	5,40 b	27,28 b
16M	24,45 a	3,92 b	28,37 a	20M	21,93 a	5,16 b	27,09 b
16G	25,32 ab	3,83 ab	29,15 ab	20G	20,83 a	4,37 b	25,19 a
17F	28,28 b	3,63 ab	31,91 b	Diano F	23,19 bc	4,44 a	27,63 b
17M	26,26 ab	3,93 b	30,18 ab	Diano M	23,78 bc	4,16 a	27,94 b
17G	25,50 ab	3,80 ab	29,30 ab	Diano G	24,21 c	4,66 a	28,87 b
Media	25,98	3,63	29,60	Media	22,41	4,72	27,14
Var.m	1,26	0,04	1,22	Var m	1,20	0,11	1,01
Desv.m	1,12	0,21	1,11	Desv m	1,09	0,34	1,01
C.V.m %	5,70	5,70	3,73	C.V.m %	4,88	7,09	3,71
Var.r	0,58	0,00	0,59	Var.r	0,19	0,05	0,28
Desv.r	0,76	0,15	0,77	Desv.r	0,44	0,22	0,52
C.V.r %	2,92	4,16	2,58	C.V.r %	1,96	4,72	1,93

Var = varianza, Desv = desviación estándar , C.V.= coeficiente de variación, m = muestras, r = repeticiones.

**Cuadro 4:** Valores de significancia del ANOVA para lignina de las muestras de *E. grandis* y *E. globulus*.

	<i>E. grandis</i>	<i>E. globulus</i>
Lignina soluble	0.032	$5,6 \cdot 10^{-4}$
Lignina insoluble	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
Lignina total	0.0021	$3,0 \cdot 10^{-6}$

Al encontrarse diferencias significativas entre valores muestrales, se efectuó el test de Tukey con un  $\alpha = 0,05$ . Los valores muestrales que se indican con la misma letra en el cuadro 3 pertenecen al mismo grupo. Por lo cual no existe diferencia significativa entre ellos.

Para las fuentes de semilla se efectuó un ANOVA considerando como repeticiones las clases diamétricas. En éste se encontró diferencia significativa entre las fuentes de semilla para la lignina soluble en *E. globulus* y en *E. grandis* si se considera un  $\alpha = 0,1$ . Esto permite considerar que sería posible efectuar una selección de fuentes de semilla en base a este parámetro. No se encontró diferencias significativa entre las clases diamétricas tomando como repeticiones los orígenes

**Cuadro 5:** Valores de lignina soluble, insoluble y total por fuente de semilla para *E. grandis* y *E. globulus*.

Código	<i>E. grandis</i>			<i>E. globulus</i>			
	Lignina soluble	Lignina insoluble	Lignina total	Código	Lignina soluble	Lignina insoluble	Lignina total
3	3,51	25,45	29,47	1	4,70 ab	22,03	26,73
5	3,615	26,07	29,88	7	4,64 a	22,64	27,27
6	3,48	26,01	29,49	10	4,56 a	22,55	27,11
7	3,75	25,97	29,72	12	4,74 ab	22,65	27,39
8	3,42	27,18	30,53	16	4,69 ab	21,73	26,42
16	3,80	24,91	28,71	20	5,33 b	21,55	26,88
17	3,79	26,68	30,46	Diano	4,42 a	23,73	28,15
Significancia del ANOVA	0,09	0,35	0,55		0,009	0,27	0,54

En el cuadro 6 se presentan los valores de polisacáridos para las distintas muestras de *E. grandis* y *E. globulus*. Considerando la variabilidad debida al método analítico, los valores pueden separarse en dos grupos. El integrado por los valores de glucano, xilanos y mananos, determinados por el método de Scott (1976) y los valores de ácidos urónicos (Scott, R. 1979). Los últimos presentan para las dos especies valores de desviación estándar de las repeticiones menores a 0,5% el cual es el valor de bibliografía para madera con 3% de ácidos urónicos (Scott, R. 1979).

Los valores obtenidos de desviación estándar de las repeticiones para glucanos, xilanos, mananos fueron mayores a los de bibliografía de 2,3% para glucanos y mananos y 1,4% para xilanos (Scott R.1976).

**Cuadro 6:** Contenido de glucanos, xilanos , mananos, celulosa y ácidos urónicos para *E. grandis* y *E. globulus*.

<i>Eucalyptus grandis</i>						<i>Eucalyptus globulus</i>					
Código	Gluc.	Xil.	Man.	Ac.Ur	Cel.	Código	Gluc.	Xil.	Man.	Ac.Ur	Cel.
3F	41,37	10,05	3,36	3,45 ab	38,01	1F	45,39	11,35	4,50	3,98	40,89
3M				3,46 ab		1M				3,91	
3G				3,25 ab		1G				3,32	
5F	41,08	10,74	2,13	3,74 ab	38,95	7F	54,46	10,72	2,86	3,61	51,60
5M	45,11	12,18	3,78	3,51 ab	41,34	7M	47,93	8,70	4,85	4,00	43,08
5G	45,74	11,38	3,34	3,52 ab	42,40	7G	46,69	11,88	2,93	3,57	43,75
6F	46,28	14,02	3,04	3,09 ab	43,24	10F	47,14	7,32	1,65	3,93	45,49
6M	42,76	13,08	2,33	3,85b	40,43	10M				2,98	
6G	42,10	15,36	1,51	3,07 ab	40,59	10G	40,19	10,42	2,98	3,32	37,22
7F				2,93 a		12F	45,09	9,00	5,89	3,50	39,20
7M	42,97	11,34	2,41	3,42 ab	40,56	12M	45,32	9,61	3,45	3,58	41,86
7G	41,88	18,67	1,63	2,90 a	40,25	12G	46,19	11,01	4,35	3,70	41,84
8F	44,17	14,97	2,05	3,45 ab	42,12	16F	50,95	9,15	3,17	3,55	47,78
8M	41,41	11,79	1,87	3,34 ab	39,53	16M	42,41	11,54	3,88	3,57	38,53
8G	39,66	12,26	1,98	3,22 ab	37,68	16G	42,22	9,36	2,45	4,22	39,77
16F	47,47	11,03	4,47	3,24 ab	43,00	20F				3,50	
16M	45,18	16,57	0,20	3,61 ab	44,97	20M	48,23	11,85	6,68	3,76	41,55
16G				3,45 ab		20G	41,69	14,07	1,04	3,34	40,66
17F	37,46	11,15	4,30	3,62 ab	33,16	Diano F	49,91	13,12	2,80	3,72	47,11
17M	42,51	14,82	2,67	3,89 b	39,84	Diano M	57,11	9,15	1,19	3,66	55,92
17G	44,31	12,98	4,68	3,70 ab	39,63	Diano G	47,99	11,48	0,31	3,66	47,69
Media	43,02	12,88	2,69	3,41	40,33	Media	46,99	10,57	3,23	3,63	43,76
Var.m	6,48	6,55	1,42	0,077	7,07	Var.m	19,60	2,98	2,88	0,084	24,54
Desv.m	2,55	2,56	1,19	0,277	2,66	Desv.m	4,43	1,73	1,70	0,29	4,95
C.V.%	5,93	19,87	44,24	8,12	6,59	C.V.%	9,42	16,37	52,6	8,0	11,32
Var.r	37,89	56,03	9,14	0,054	25,32	Var.r	57,48	72,96	7,40	0,14	59,98
Desv.r	6,15	7,48	3,02	0,233	5,03	Desv.r	7,58	8,54	2,72	0,37	7,74
C.V.r%	14,3	58,10	112,4	6,82	12,47	C.V.r%	16,13	80,8	84,2	10,31	17,69

Var = varianza, Desv = desviación estándar , C.V.= coeficiente de variación, m = muestras, r = repeticiones.

**Cuadro 7:** Valores de significancia del ANOVA para los polisacáridos de las muestras de *E. grandis* y *E. globulus*.

	<i>E. grandis</i>	<i>E. globulus</i>
Glucanos	0,98	0,96
Xilanos	0,9997	0,066
Mananos	0,989	0,76
Ácidos urónicos	0,011	0,34
Celulosa	0,77	0,81

Para los extractivos en etanol-tolueno los valores de la media se encuentran en el rango de bibliografía para eucalipto de 1,4% a 2,7% (Mokfienski, A. *et al.*, 2008). Lo mismo ocurre para los extractivos totales, siendo el rango reportado de 1,6% a 7,3 % (Sojörström, E. 1981; Monteoliva, S. *et al.*, 2002; Durgante, E.T. *et al.*, 2006). Para las dos especies los valores de la media de extractivos totales son aproximadamente del doble de los valores de extractivos en etanol-tolueno (cuadro 7). Esta misma relación se ha observado para madera de *E. globulus* y *E. grandis* entre los extractivos en etanol-benceno y los extractivos totales (Monteoliva, S. *et al.*, 2002; Núñez, C.E. 2005) Los coeficientes de variación de los extractivos para las muestras son de los más altos de los componentes determinados de la madera.

**Cuadro 8:** Extractivos en etanol-tolueno y extractivos totales para muestras de *E. grandis* y *E. globulus*.

<i>Eucalyptus grandis</i>			<i>Eucalyptus globulus</i>		
Código	Extr.e-t	Extr.t.	Código	Extr.e-t	Extr.t.
3F	5,45	6,97	1F	2,03	3,42
3M	0,26	4,75	1M	0,96	3,55
3G		2,11	1G	1,59	3,66
5F	1,12	4,72	7F		1,37
5M		1,48	7M	0,72	2,18
5G	1,26	2,11	7G	2,40	3,58
6F		2,57	10F	1,81	3,61
6M		2,50	10M	1,35	2,07
6G		2,94	10G	1,85	2,59
7F		1,87	12F	1,93	3,33
7M	3,73	6,04	12M	3,29	2,17
7G		3,54	12G	1,64	5,17
8F		1,24	16F	1,63	4,67
8M	2,28	5,39	16M	3,62	3,17
8G		3,14	16G	0,26	3,64
16F	1,68	2,10	20F	1,94	2,19
16M		2,80	20M	2,90	3,43
16G	0,22	4,78	20G	1,93	4,90
17F	2,00	6,27	Diano F		0,76
17M	0,37	3,75	Diano M	0,92	7,16
17G	0,41	5,07	Diano G	1,62	3,28
Media	1.71	3.62	Media	1.81	3.33
Var.	2.62	2.85	Var.	0.70	1.96
Desv	1.64	1.70	Desv	0.835	1.40
C.V.%	95.9	46.96	C.V.%	46.15	42.12

Extr.e-t = Extractivos en etanol-tolueno, Extr.t = Extractivos totales, Var = varianza, Desv = desviación estándar, C.V.= coeficiente de variación.

En los cuadros 9 y 10 se presentan los valores de los parámetros químicos, carga de álcali activo, rendimiento de los distintos orígenes de *E. grandis* y *E. globulus* evaluados.

**Cuadro 9:** Cuadro resumen composición química, álcali activo, rendimiento de las muestras de *Eucalyptus grandis*.

Código	Gluc.	Xil.	Man.	Ac.Ur	Cel.	Lign. Insol.	Lign. Sol.	Lign. Total	Extr. e-t	Extr.t	Álcali	Rend.
3F	41,37	10,05	3,36	3,45	38,01	25,89			5,45	6,97	16	52
3M				3,46		25,50	3,38	28,88	0,26	4,75	17,3	51,4
3G				3,25		24,95	3,64	28,60		2,11	16,7	50,5
5F	41,08	10,74	2,13	3,74	38,95	26,25			1,12	4,72	16,7	50,9
5M	45,11	12,18	3,78	3,51	41,34	26,99	3,43	30,42		1,48	17,3	50,3
5G	45,74	11,38	3,34	3,52	42,40	24,96	3,80	28,76	1,26	2,11	17,1	51,5
6F	46,28	14,02	3,04	3,09	43,24	27,13	3,34	30,47		2,57	18	51,8
6M	42,76	13,08	2,33	3,85	40,43	24,75	3,71	28,46		2,50	17,9	51,7
6G	42,10	15,36	1,51	3,07	40,59	26,15	3,40	29,54		2,94	16,7	51,5
7F				2,93		24,15	3,73	27,88		1,87	17,3	50,8
7M	42,97	11,34	2,41	3,42	40,56	27,03	3,91	30,94	3,73	6,04	17,8	51,7
7G	41,88	18,67	1,63	2,90	40,25	26,72	3,62	30,33		3,54	17,3	51,5
8F	44,17	14,97	2,05	3,45	42,12		3,57			1,24	17,7	50,5
8M	41,41	11,79	1,87	3,34	39,53	26,74	3,40	30,14	2,28	5,39	17,7	50,4
8G	39,66	12,26	1,98	3,22	37,68	27,63	3,30	30,93		3,14	17,9	48,8
16F	47,47	11,03	4,47	3,24	43,00	24,97	3,64	28,61	1,68	2,10	15	54,3
16M	45,18	16,57	0,20	3,61	44,97	24,45	3,92	28,37		2,80	16,2	54
16G				3,45		25,32	3,83	29,15	0,22	4,78	16,2	51,2
17F	37,46	11,15	4,30	3,62	33,16	28,28	3,63	31,91	2,00	6,27	17,3	50
17M	42,51	14,82	2,67	3,89	39,84	26,26	3,93	30,18	0,37	3,75	17,2	53,1
17G	44,31	12,98	4,68	3,70	39,63	25,50	3,80	29,30	0,41	5,07	18	53,3
Media	43,02	12,88	2,69	3,41	40,33	25,98	3,63	29,71	1,71	3,62	17,1	51,48

Gluc.= Glucanos, Xil.=Xilanos, Man=Mananos, Ac.Ur.= Ácidos urónicos, Cel=celulosa, Lig. Insol.= Lignina insoluble, Lig. Sol.= Lignina soluble, Lig.Total =Lignina total, Extr.e-t = Extractivos en etanol-tolueno, Extr.t = Extractivos totales, Álcali = Álcali activo, Rend.= Rendimiento.

**Cuadro10:** Cuadro resumen composición química, rendimiento, álcali activo de las muestras de *E. globulus*.

Código	Gluc.	Xil.	Man.	Ac.Ur	Cel.	Lig. Insol.	Lig. Sol.	Lig. Total	Extr.e-t	Extr.t	Álcali	Rend.
1F	45,39	11,35	4,50	3,98	40,89	20,73	4,65	25,38	2,03	3,42	17	51,8
1M				3,91		21,71	4,88	26,59	0,96	3,55	16	49,5
1G				3,32		23,66	4,57	28,23	1,59	3,66	16	50,2
7F	54,46	10,72	2,86	3,61	51,60	21,38	5,00	26,38		1,37	13,2	54,4
7M	47,93	8,70	4,85	4,00	43,08	22,42	4,57	26,99	0,72	2,18	12,6	55
7G	46,69	11,88	2,93	3,57	43,75	24,11	4,35	28,45	2,40	3,58	13,2	54,4
10F	47,14	7,32	1,65	3,93	45,49	22,20	4,41	26,61	1,81	3,61	13	51,8
10M				2,98		24,15	4,83	28,98	1,35	2,07	13	52,6
10G	40,19	10,42	2,98	3,32	37,22	21,30	4,43	25,73	1,85	2,59	15	51,5
12F	45,09	9,00	5,89	3,50	39,20	22,70	4,92	27,62	1,93	3,33	13,3	53,8
12M	45,32	9,61	3,45	3,58	41,86	23,07	4,91	27,98	3,29	2,17	13,2	51,9
12G	46,19	11,01	4,35	3,70	41,84	22,18	4,39	26,57	1,64	5,17	13,6	53,5
16F	50,95	9,15	3,17	3,55	47,78	21,43	4,58	26,01	1,63	4,67	13,2	52,2
16M	42,41	11,54	3,88	3,57	38,53	21,89	4,73	26,61	3,62	3,17	13,2	52,6
16G	42,22	9,36	2,45	4,22	39,77	21,87	4,77	26,64	0,26	3,64	13,2	54,1
20F				3,50		21,88	5,40	27,28	1,94	2,19	13	54,9
20M	48,23	11,85	6,68	3,76	41,55	21,93	5,16	27,09	2,90	3,43	13,2	53,9
20G	41,69	14,07	1,04	3,34	40,66	20,83	5,43	26,26	1,93	4,90	12,7	52,3
Diano F	49,91	13,12	2,80	3,72	47,11	23,19	4,44	27,63		0,76	14,7	51,5
Diano M	57,11	9,15	1,19	3,66	55,92	23,78	4,16	27,94	0,92	7,16	13,3	51,3
Diano G	47,99	11,48	0,31	3,66	47,69	24,21	4,66	28,87	1,62	3,28	15,5	48,1
Media	46,99	10,57	3,23	3,63	43,76	22,41	4,72	27,14	1,81	3,33	13,86	52,44

Gluc.= Glucanos, Xil.=Xilanos, Man=Mananos, Ac.Ur.= Ácidos urónicos, Cel=celulosa, Lig. Insol.= Lignina insoluble, Lig. Sol.= Lignina soluble, Lig.Total =Lignina total, , Extr.e-t = Extractivos en etanol-tolueno, Extr.t = Extractivos totales, Álcali = Álcali activo, Rend.=Rendimiento.

El valor medio obtenido de glucanos para *E. globulus* se encuentra dentro del rango de la bibliografía consultada de 45%-50% (Miranda, I. y Pereira, H. 2002; Wallis,

A.F.A. *et al.*, 1996). No ocurre esto con *E. grandis* siendo el rango citado en la bibliografía de 49.5%-51.1% (Mokfienski, A. *et al.*, 2008). Para los xilanos la media se encuentra dentro de lo reportado, 10.2%-13.6% para *E. grandis* (Mokfienski, A. *et al.*, 2008; Magaton, A.S. *et al.*, 2006; Fardim, P. y Durán, N. 2004; Backman, M.E. y García de León, J.P. 2003) pero no para *E. globulus*, 14.1%-16.1% (Magaton, A.S. *et al.*, 2006; Miranda, I. y Pereira, H. 2002; Wallis, A.F.A. *et al.*, 1996).

Los valores de mananos obtenidos para ambas especies se encuentran fuera del rango citado en la literatura (entre 0.4%-1.6%) para *Eucalyptus* (Mokfienski, A. *et al.*, 2008; Ferreira, C.R. *et al.*, 2006; Fardim, P. y Durán, N. 2004).

Para la lignina total los valores medios se encuentran dentro del rango citado en la literatura de 26%-30% para *E. grandis* (Mokfienski, A. *et al.*, 2008; Magaton, A.S. *et al.*, 2006; Fardim, P. y Durán, N. 2004; Backman, M.E. y García de León, J.P. 2003; Cotterill, P. y McRae, S. 1997) y 25.4%-28.5% para *E. globulus* (Magaton, A.S. *et al.*, 2006; Poke, F.S. *et al.*, 2006; Miranda, I. y Pereira, H. 2002; Cotterill, P. y McRae, S. 1997).

En los cuadros 11 a 14, se presentan los coeficientes de correlación de Pearson ( $r$ ), los valores de  $r^2$  y los límites superior ( $r_s$ ) e inferior ( $r_i$ ) del intervalo de confianza para  $r$ . Cuando este intervalo no incluye al cero implica que existe un grado de correlación significativo entre el componente químico y el rendimiento o la carga de álcali.

Los valores de correlación entre la carga de álcali con los diferentes componentes químicos no fueron significativamente distintos de cero (cuadros 11 y 12) para las dos especies evaluadas.

**Cuadro 11:** Correlación componente químico - carga de álcali para *E. globulus*.

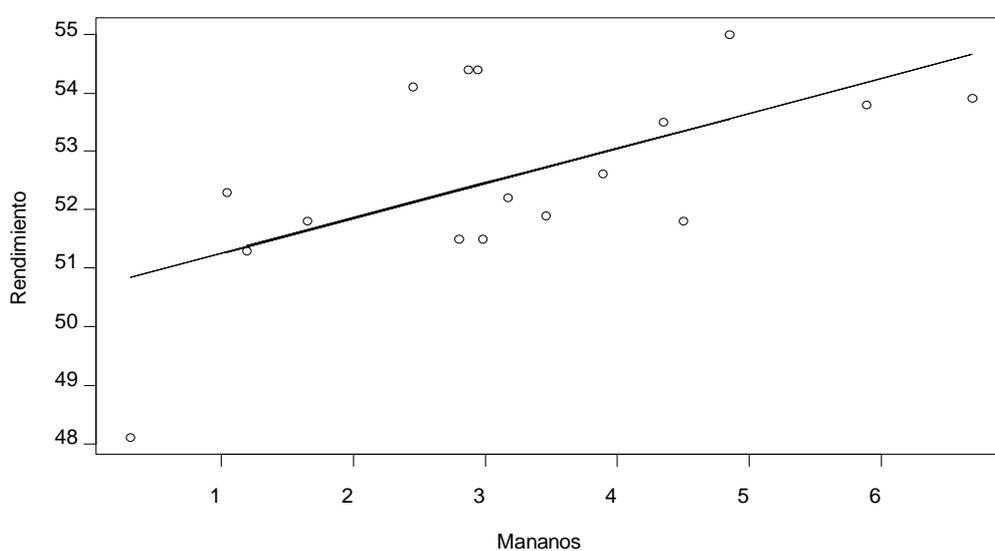
	<b>r</b>	<b>r<sub>i</sub></b>	<b>r<sub>s</sub></b>	<b>r<sup>2</sup></b>
Glucanos	-0,11	-0,56	0,39	0,012
Xilanos	0,26	-0,25	0,66	0,07
Mananos	0,66	-0,53	0,43	0,0043
Celulosa	-0,076	-0,54	0,42	0,006
Ácidos urónicos	0,14	-0,31	0,54	0,020
Lignina soluble	-0,22	-0,60	0,23	0,051
Lignina insoluble	-0,031	-0,46	0,41	0
Lignina total	-0,11	-0,52	0,34	0,012
Extractivos e-t	-0,10	-0,53	0,37	0,010
Extractivos totales	-0,036	-0,48	0,42	0

**Cuadro 12:** Correlación componente químico – carga de álcali para *E. grandis*.

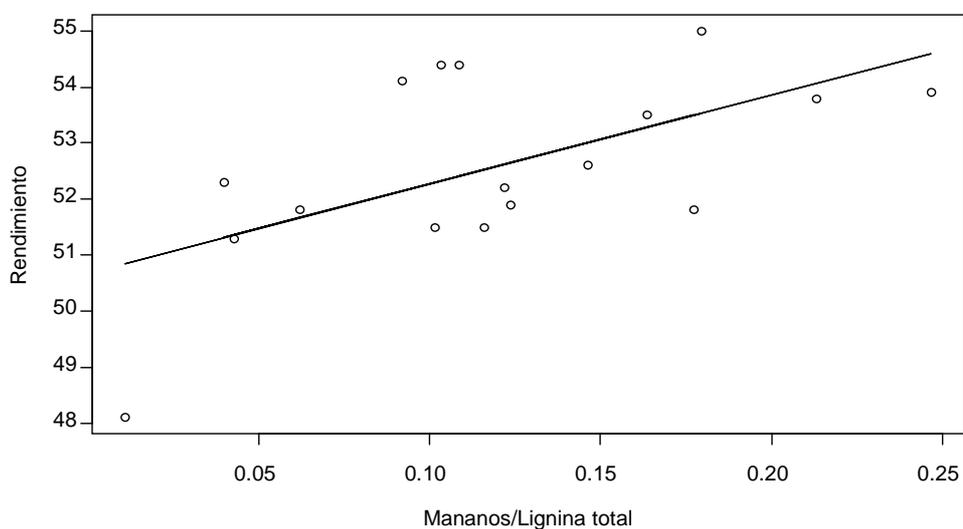
	<b>r</b>	<b>r<sub>i</sub></b>	<b>r<sub>s</sub></b>	<b>r<sup>2</sup></b>
Glucanos	-0,255	-0,65	0,26	0,063
Xilanos	0,056	-0,43	0,52	0,003
Mananos	0,066	-0,53	0,43	0,0043
Celulosa	-0,21	-0,63	0,30	0,044
Ácidos urónicos	0,063	-0,38	0,48	0,004
Lignina soluble	-0,25	-0,63	0,23	0,061
Lignina insoluble	0,41	-0,034	0,72	0,17
Lignina total	0,42	-0,025	0,74	0,18
Extractivos e-t	-0,15	-0,69	0,49	0,024
Extractivos totales	0	0,43	0,43	0

De los componentes analizados para *E. globulus* se encontró correlación positiva entre los mananos y el rendimiento (cuadro 13) así como entre la relación mananos/lignina total y el rendimiento a pesar que en la bibliografía se ha encontrado una correlación negativa para mananos-rendimiento en *E. globulus* (Wallis, A.F.A. *et al.*, 1996). Según estos autores otros componentes de las hemicelulosas (galactanos) presentan una correlación positiva con el rendimiento. Una posible explicación es que la

técnica analítica no solo midió los mananos sino un conjunto de componentes de la madera que correlacionan positivamente con el rendimiento. Otra posibilidad es que no exista relación entre ambos parámetros. Por ejemplo no para todas las especies de *Eucalyptus* esta correlación se comporta de igual modo. Para *E. nitens* el coeficiente de correlación no es significativamente distinto de cero (Wallis, A.F.A. *et al.*, 1996).



**Figura 10:** Relación rendimiento vs. mananos para *E. globulus*.



**Figura 11:** Relación rendimiento vs. mananos/lignina total para *E. globulus*.

**Cuadro 13:** Correlación componente químico-rendimiento para *E. globulus*.

	<b>r</b>	<b>r<sub>i</sub></b>	<b>r<sub>s</sub></b>	<b>r<sup>2</sup></b>
Glucanos	-0.038	-0.51	0.45	0.0014
Xilanos	-0.13	-0.58	0.37	0.018
<b>Mananos</b>	<b>0.61</b>	<b>0.18</b>	<b>0.84</b>	<b>0.37</b>
Celulosa	-0.24	-0.65	0.27	0.058
Ácidos urónicos	0.096	-0.35	0.51	0.009
Lignina soluble	0.26	-0.19	0.62	0.068
Lignina insoluble	-0.24	-0.61	0.23	0.061
Extractivos e-t	0.065	-0.40	0.50	0.004
Extractivos t	-0.18	-0.57	0.27	0.034
Glucuronoxilanos	-0.11	-0.56	0.39	0.01
Gluc./Lig. total	0.052	-0.44	0.52	0.0027
Xil./Lig. total	-0.084	-0.54	0.41	0.007
<b>Man./Lig. total</b>	<b>0.59</b>	<b>0.16</b>	<b>0.84</b>	<b>0.35</b>
Cel./ Lig. total	-0.17	-0.60	0.34	0.028
Ác.Ur./ Lig. total	0.14	-0.31	0.54	0.020

Gluc.= Glucanos, Xil.=Xilanos, Man=Mananos, Ac.Ur.= Ácidos urónicos, Cel=celulosa, Lig.Total =Lignina total.

**Cuadro 14:** Correlación componente químico-rendimiento *E. grandis*.

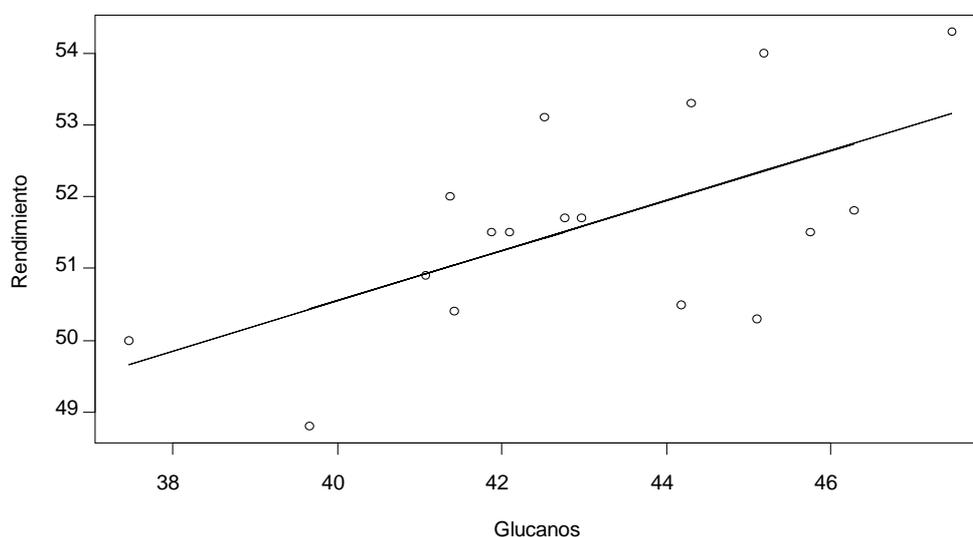
	<b>r</b>	<b>r<sub>l</sub></b>	<b>r<sub>u</sub></b>	<b>r<sup>2</sup></b>
<b>Glucanos</b>	<b>0.60</b>	<b>0.18</b>	<b>0.84</b>	<b>0.37</b>
Xilanos	0.35	-0.16	0.71	0.12
Mananos	-0.097	-0.40	0.55	0.0094
<b>Celulosa</b>	<b>0.54</b>	<b>0.083</b>	<b>0.81</b>	<b>0.29</b>
Ácidos urónicos	0.23	-0.22	0.6	0.054
<b>Lignina soluble</b>	<b>0.55</b>	<b>0.13</b>	<b>0.8</b>	<b>0.3</b>
<b>Lignina insoluble</b>	<b>-0.5</b>	<b>-0.77</b>	<b>-0.07</b>	<b>0.25</b>
Extractivos e-t	-0.11	-0.67	0.52	0.01
Extractivos t.	0.0015	-0.43	0.43	0
Glucuronoxilanos	0.38	-0.12	0.73	0.14
<b>Gluc./Lig. total</b>	<b>0.73</b>	<b>0.33</b>	<b>0.91</b>	<b>0.53</b>
Xil./Lig. total	0.38	-0.18	0.76	0.14
Man./Lig. total	0.10	-0.45	0.60	0.010
<b>Cel./ Lig. total</b>	<b>0.69</b>	<b>0.25</b>	<b>0.89</b>	<b>0.48</b>
Ác.Ur./ Lig. total	0.43	-0.12	0.78	0.19

Gluc.= Glucanos, Xil.=Xilanos, Man=Mananos, Ac.Ur.= Ácidos urónicos, Cel=celulosa, Lig.Total =Lignina total.

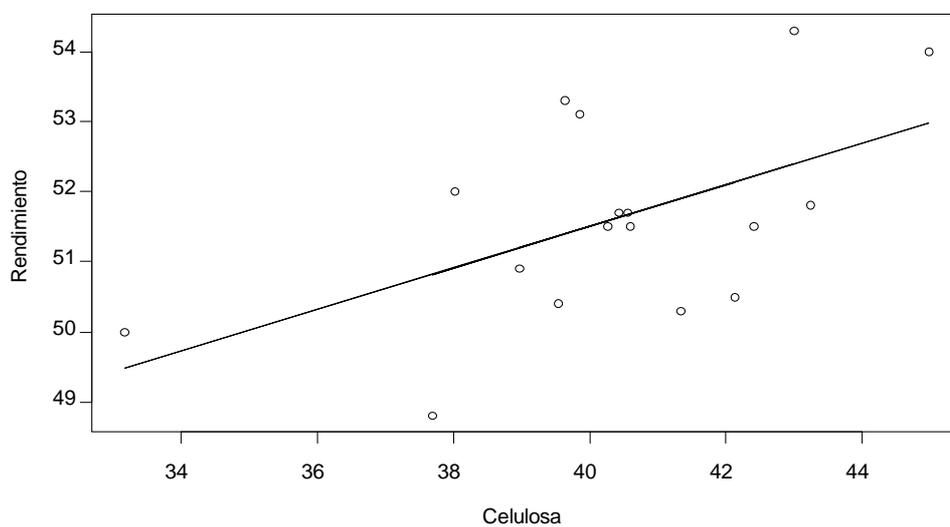
De los valores que se presentan en el cuadro 14 de correlación entre los componente y el rendimiento para *E. grandis* se encontró correlación significativa y positiva para la celulosa, los glucanos, la relación celulosa/ lignina total y glucanos / lignina total. La correlación positiva entre la celulosa y el rendimiento se ha observado para *E. globulus* (Wallis, A.F.A. et al., 1996; Poke, F.S. et al., 2006) y *E. grandis* (Rodríguez, C. y Sansígolo, C.A. 2000). Esta correlación se explica debido a que en la pulpa se retiene en el entorno del 90% de la celulosa presente en la madera (Fardim, P. y Durán, N. 2004). Siendo este componente el que se disuelve en menor proporción durante el pulpeo. Por lo cual la relación celulosa / lignina mide la relación entre el componente que se disuelve en menor proporción y el que se disuelve casi

completamente durante el pulpeo. Esta correlación entre rendimiento y la relación celulosa / lignina se ha observado para madera de pino (White, D.E. et al., 2009).

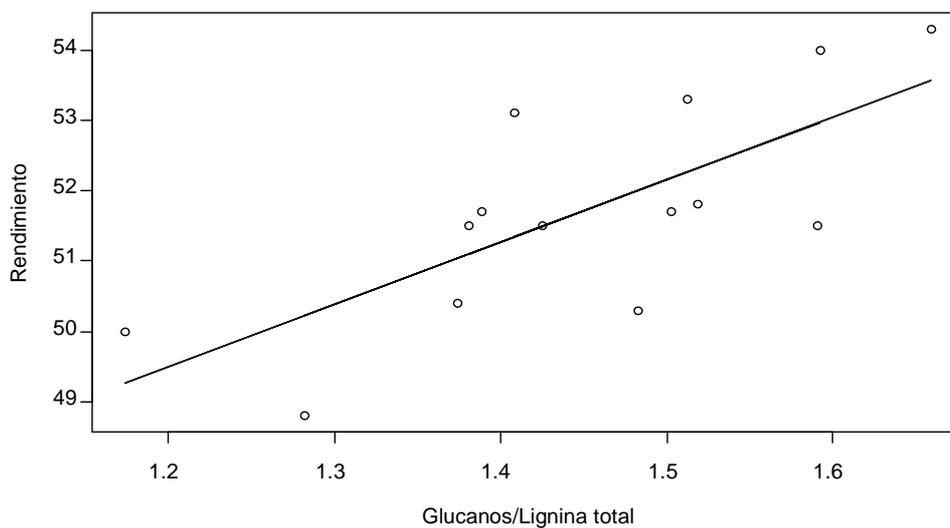
La correlación positiva entre los glucanos y el rendimiento se ha observado para madera de *E. globulus* (Wallis, A.F.A. et al., 1996) y se explica en que más del 90% de los glucanos son celulosa. Por lo cual es de esperar que los glucanos presenten un comportamiento similar al de la celulosa con respecto al rendimiento.



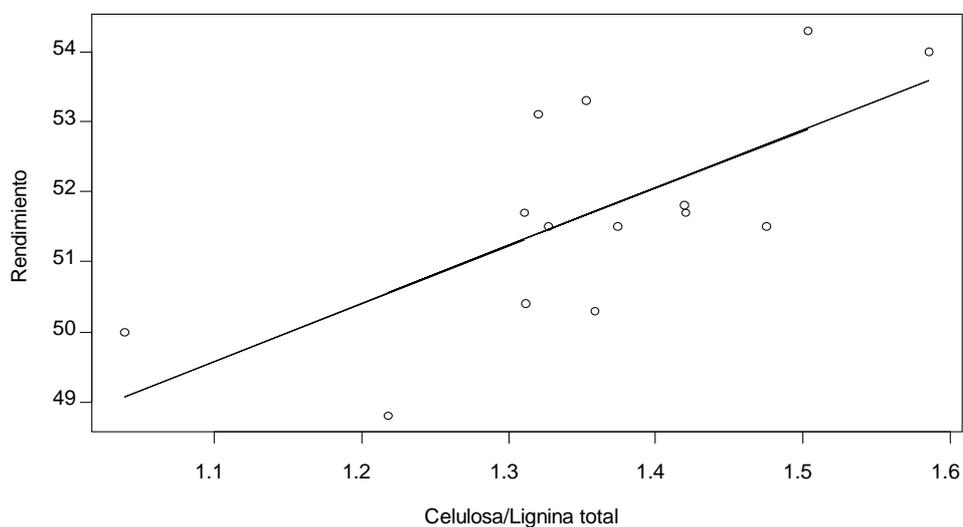
**Figura 12:** Rendimiento vs. glucanos para *E. grandis*.



**Figura 13:** Relación rendimiento vs. celulosa para *E. grandis*.



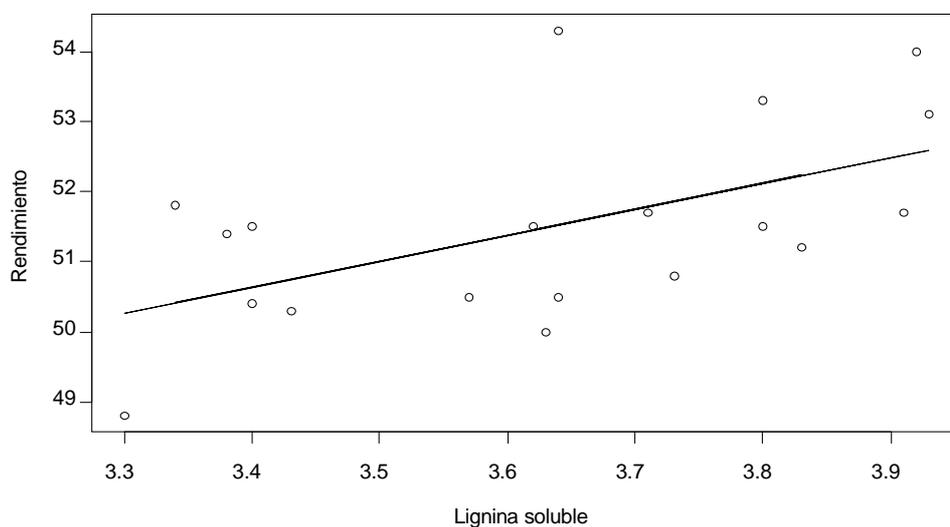
**Figura 14:** Relación rendimiento vs. glucanos / lignina total para *E. grandis*.



**Figura 15:** Relación rendimiento vs. celulosa / lignina total para *E. grandis*.

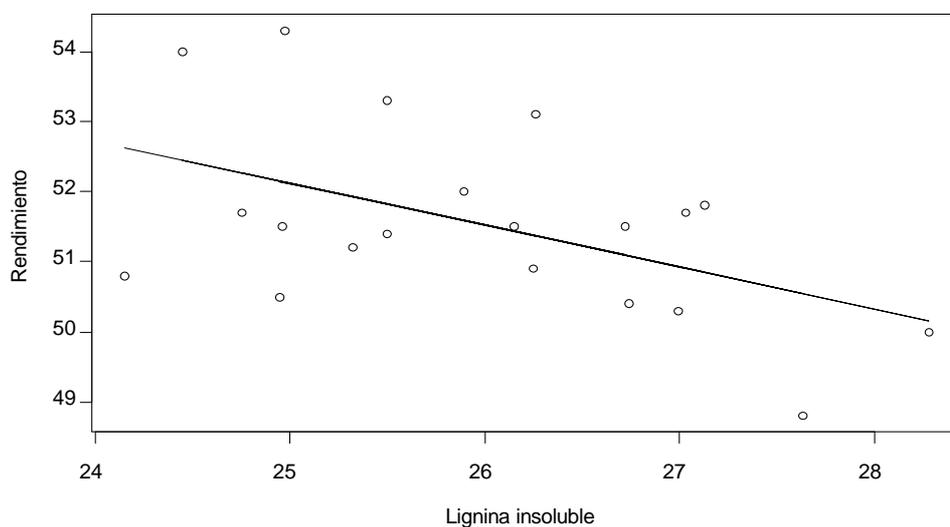
Por otro lado se observó que para *E. grandis* el contenido de lignina soluble se correlaciona en forma positiva con el rendimiento. Aunque esto no es lo más esperable, de acuerdo a algunos autores se especula que la lignina soluble puede representar una parte de la lignina que es más reactiva durante el pulpeo (Gomide, J.L. *et al.*, 2005).

Dado que se encontró diferencia significativa entre fuentes de semilla para la lignina soluble en *E. grandis* (cuadro 5). El uso de éste parámetro como criterio de mejoramiento genético permitiría producir madera con mayor contenido de lignina soluble. Y dada la correlación entre el rendimiento y la lignina soluble ésta madera daría un mayor rendimiento al pulpeo.



**Figura 16:** Relación rendimiento vs. lignina soluble para *E. grandis*.

En *E. grandis* la lignina insoluble se correlaciona negativamente con el rendimiento. Si se considera que la lignina es el componente que se disuelve en mayor proporción en la cocción es de esperar que maderas con distinto contenido de lignina tengan distinto rendimiento y que a mayor contenido menor rendimiento. Esto se ha observado para diferentes especies de *Eucalyptus* (Wallis, A.F.A. *et al.*, 1996; Poke, F.S. *et al.*, 2006; Borges, F.G. *et al.*, 2008).



**Figura 17:** Relación rendimiento vs. lignina insoluble para *E. grandis*.

La relación componente químico rendimiento no es la misma para las especies estudiadas como ha sido reportado por Wallis, A.F.A. *et al.*, 1996 comparando *E. globulus* y *E. nitens*. Esto indicaría que el efecto de los componentes químicos sobre el rendimiento no solo se deba a su contenido sino a la naturaleza de los mismos. En el caso de la lignina se observa una mejor relación del rendimiento con la estructura de la misma, analizada mediante la relación siringilo/guayacilo (del Río, J.C. *et al.*, 2005; Borges, F.J. *et al.*, 2008).

## CONCLUSIONES

De los componentes químicos determinados para ambas especies, se encontró correlación positiva entre el rendimiento y los parámetros: contenido de mananos, relación mananos/lignina total para *E. globulus* .

Para *E. grandis* se encontró una correlación positiva entre rendimiento y los siguientes parámetros: glucanos, celulosa, lignina soluble, relación glucanos / lignina total y relación celulosa/lignina total. Se encontró una correlación negativa entre rendimiento y lignina insoluble.

De los orígenes evaluados se encontró diferencia significativa en el contenido de lignina soluble en *E. globulus* y *E. grandis*. Ésta diferencia entre orígenes y la correlación encontrada entre rendimiento y lignina soluble lleva a considerar que éste parámetro podría utilizarse como criterio de mejoramiento genético en *E. grandis*.

Las correlaciones entre carga de álcali activo y contenido de los distintos componentes químicos de la madera no fueron significativas para ninguna de las dos especies.

## BIBLIOGRAFÍA

- Alen, R. 2000. Structure and chemical composition of wood. In: Forest product chemistry. Ed. Stenius, P.; Papparinen, H.; FAPET/TAPPI. en CD.
- Andrew, J.; Grzeskowiak, V.; Kerr, I. 2008. Hexenuronic acid in South African grown *Eucalyptus* hybrid clones. TAPPI Journal 7(3): 27-32.
- Backman, M.E. and García de León, J.P. 2003. Correlations of pulp and paper properties at an early age and full rotation age of five *Eucalyptus* species. Lisboa, EUCEPA. 9p.
- Boerjan, W.; Ralph, W.; Baucher, M. 2003. Lignin biosynthesis. Annu. Rev. Plant Biol. 54: 519-546.
- Borges, F.J.; de Fatima, A.; Colodette, J.L.; Gomide, J.L.; Macedo, A.M.; Trugilho, P.F.; Gomes, C.M.; Rosado, A.M. 2008. Influência do teor da relação S/G da lignina da madeira no desempenho da polpação kraft. O Papel 69(12): 95-105.
- Brunao, G.; Lundquist, K.; Gellerstad, G. 1999. Lignin. In: Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking. Sjöström., E.; Alen, R. ed. Berlin, Springer. pp. 77-124.
- Bryce, J.R.G. 1980. Alkaline pulping. In: Pulp and paper chemistry and chemical technology. 3th ed. Casey, J.P. ed. John Wiley & Sons.v.1. pp. 377-492.
- Carvalho, M.G. ; Figueiredo, M.M. 2000. Influência das condições de cozimento nas características de pastas Kraft cruas de *E. globulus* português. CIADICYP. 10p.

- Colodette, J.L.; Gomide, J.L.; Girard, R.; Jääskeläinen, A.-S.; Argyropoulos, D.S. 2002. Influence of pulping conditions on *Eucalyptus* Kraft pulp yield, quality, and bleachability. TAPPI Journal. 2(3): 14-20.
- Colodette, J.L.; Gomes, C.M.; Rabelo, M.S.; Morais, K.M.; de Fatima, A; Dionísio, K. 2008. *Eucalyptus* Kraft pulp bleaching: state-of-the art and new developments. TAPPI Journal. on line 7(2): 18A-18M.
- Cotterill, P.; MacRae, S. 1997. Improving *Eucalyptus* pulp and paper quality using genetic selection and good organization. Tappi Journal. 80(6):82-89.
- Cruz, M.P.; Barbosa, L.C.A.; Maltha, C.R.A. 2006. Caracterização química do “pitch” em indústria de celulose e papel de *Eucalyptus*. Quim. Nova 29:459-466.
- Daniel, A.I.D.; Pascoal, C.; Evtuguin, D.; Silvestre, A.J.D. 2003. Hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* Kraft pulps: variation with pulping conditions and effect on ECF bleachability. TAPPI Journal. 2(5):3-8.
- Danielsson, S. 2007. Xylan reaction in Kraft cooking process and product consideration. Doctoral Thesis. Stockholm, Royal Institute of technology. 73p.
- De Almeida, J.A.; de Jesús, D. 2001. Efeito da quantidade de extractivos e da acessibilidade do licor na polpação kraft de clones de *Eucalyptus*. Congresso anual de celulose e papel. (34°) ABTCP. 12p.
- De Jesús, D.; de Almeida, J.A; Nariyoshi, A.H. 2000. Da adsorção a dispersão o controle de pitch em evolução. Congresso internacional de celulose e papel. ABTCP. 8p.

- Delmer, P.D. 1999. Cellulose biosynthesis: exiting times for a difficult field of study. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 50: 245-276.
- del Río, J.C.; Gutiérrez, A.; Hernando, M; Landín, P.; Romero, J.; Martínez, A.T. 2005. Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74:110-115.
- Durgante, E.T.; Williams, F.; Sansígolo, C.A. 2006. Composição química da madeira de *Eucalyptus citriodora* em função das direcções estruturais. *Silva Lusitana* 14(1): 113-126.
- Ehrman, T. 1996. Determination of acid-soluble lignin in biomass. Chemical Analysis & Testing Standard Procedure LAP-004, National Renewable Energy Laboratory. In: <http://cobweb.ecn.purdue.edu/~lorre/16/research/LAP-004.pdf>.
- Fardim, P.; Durán, N. 2004. Retention of cellulose, xilan and lignin in Kraft pulping of *Eucalyptus* studies by multivariate data analysis: influences on physicochemical and mechanical properties of pulp. *J. Braz. Chem. Soc.* 15: 514-522.
- Ferreira, C.R.; Fantini, M; Colodette, J.L.; Gomide, J.L.; Macedo, A.M. 2006. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte1-qualidade da madeira para produção de celulose Kraft. *Scientia Forestalis* 70: 161-170.
- Ferreira, G.W.; Gonzaga, J.V.; Foelkel, C.E.B.; de Asis, T.F.; Ratnieks,E.; Mezzano, M.C. 1997. Qualidade da cellulose Kraft-antraquinona de *Eucalyptus dunii* plantado em cinco espaçamentos em ralação ao *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*. *Ciência Florestal* 7(1): 41-63.

- Genco, J.M.; Busayasakul, N.; Medhora, H.K.; Robins, W.1990. Hemicellulose retention during Kraft pulping. *Tappi Journal* 73: 223-233.
- Glasser,W.G. 1980. Lignin. In: *Pulp and paper chemistry and chemical technology*. 3th ed. Casey, P. ed. John Wiley & Sons. v.1. pp. 39-111.
- Glennie, D.W.; McCarthy, J.L. 1967. Química de la lignina. In: *Ciencia y tecnología sobre pulpa y papel*. Libby, C.E., ed. Compañía editorial continental. v.1. pp. 113-141.
- Gomide, J.L.; Colodette, J.L.; Chaves, R.; Mudado, C. 2005. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. *Revista Árvore* 29(1): 129-137.
- Gullichsen, J. 2000. Fiber line operations. In: *Chemical pulping*. Gullichsen, J.; Fogelhom, C.-J.,ed. TAPPI/FAPET. en CD.
- Gustavsson, C. 2006. On the interrelation between Kraft cooking conditions and pulp composition. PhD. Thesis, Stockholm, KTH University. 89p.
- Hillis,W.E.; Brown, A.G. 1984. *Eucalyptus* for wood production. Australia, CSIRO, Academic Press. 434 p.
- Holmbom, B.; Stenius, P. 2000. Analytical methods. In: *Forest product chemistry*. Stenius, P.; Pajarinen, H., ed. FAPET/TAPPI. en CD.
- Jiang, Z.-H.; VanLierop, B.; Berry, B. 2002. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching. *Annual pulp and paper congress (35th.) ABTCP*. 17 p.

- Johansson, D.; Gerngård, U. 2006. The relationship between xylan and hexenuronic acid in *Eucalyptus* Kraft pulping. *O Papel* 67(10): 85-90.
- Kerr, A.J. and Goring, D.A.I. 1975. The role of hemicellulose in the delignification of wood. *Can. J. Chem.* 53:952-959.
- Kleppe, P.J. 1970. Kraft pulping. *Tappi Journal*. 53(1): 35-47.
- Liitiä, T. 2002. Application of modern NMR spectroscopic techniques to structural studies of wood and pulp components. Ph.D Thesis, University of Helsinki. 46 p.
- Lima, C.F.; Barbosa, L.C.A.; Marcelo, C.R.; Silvério, F.O.; Colodette, J.L. 2008. Comparison between analytical pyrolysis and nitrobenzene oxidation for determination of syringyl/guaiacyl ratio in *Eucalyptus* spp. *Lignin. Bioresources* 3: 701-712.
- MacLeod, M. 2007. The top ten factors in Kraft pulp yield. *Peperi ja Puu* 89(4):1-7.
- MacLeod, M.; Dort, A. 2008. Crushing: Is this any way to treat overthick hardwood chips for Kraft pulping? *Pulp Paper Can.* 109(9):1-6.
- Magaton, A.S.; Oliveira, R.; Reis, O.; Milagres, F.R.; Pilo-Veloso, D.; Colodette, J.L. 2006. Composição química da madeira de espécies de eucalipto. Reunião anual da Sociedade brasileira de química (29a.). In: <http://sec.sbq.org.br/cd29ra/resumos/T1908-1.pdf>
- Mariani, S.; Torres, M.; Fernández, A.; Morales, E. 2005. Effects of *Eucalyptus nitens* heartwood in Kraft pulping. *TAPPI Journal* 4(2):8-10.

- McGinnis, G.P.; Shafizadeh, F. 1980. Cellulose and hemicellulose. In: Pulp and paper chemistry and chemical technology. 3th.ed Casey, J.P., ed.. John Wiley & Sons. v.1. pp. 1-38.
- Miranda, I.; Pereira, H. 2002. Variation of pulpwood quality with provenance and site in *Eucalyptus globulus*. Ann. For. Sci. 59: 283-291.
- Mokfienski, A.; Colodette, J.L.; Gomide, J.L.; Ladeira, A.M.M. 2008. A importancia relativa da densidade da madeira e do teor de carboidratos no rendimento de pulpa e na qualidade do producto. Ciência Florestal. 18(3):401-413.
- Monteoliva, S.; Nuñez, C.; Igartúa, D. 2002. Densidad básica, longitud de fibras y composición química de la madera de una plantación de *Eucalyptus globulus* en la provincia de Buenos Aires, Argentina. CIADICYP. 13p.
- Nuñez, C.E. 2005. Caracteres biométricos y composición química de la madera de *Eucalyptus grandis* implantado en la Mesopotamia Argentina. Proceedings Terceras Jornadas Científico Tecnológicas de la Universidad de Misiones y Quintas de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Posadas.8p.
- Perlas, H. y Traversa, I. 1993. Estudio anatómico y propiedades químicas de la madera de *Eucalyptus globulus* spp. *globulus* ( Labill) Kirkp en Uruguay. Universidad de la República. Facultad de Agronomía. 199p.
- Poke, F.S.; Potts, B.M.; Vaillancourt, R.E.; Raymond, C.A. 2006. Genetic parameters for lignin, extractives and decay in *Eucalyptus globulus*. Ann. For. Sci 63: 813-821.

- Raymond, C.A. 2002. Genetic of *Eucalyptus* wood properties. Ann. For. Sci. 59:525-531.
- Resquin, F.; de Mello, J.; Fariña, I.; Mieres, J.; Assandri, L. 2005. Caracterización de la celulosa de especies del género *Eucalyptus* plantadas en Uruguay. Serie técnica no.152 INIA.84 p.
- Robinson, J.V. 1980. Fiber bonding. In: Pulp and paper chemistry and chemical technology. 3th. ed. Casey, J.P., ed. John Wiley & Sons. v.2. pp.915-963.
- Rodrigues, C. e Sansígolo, C.A. 2000. Método não-normalizado para determinação de celulose como parâmetro de seleção de árvores matrices visando a produção de polpa Kraft-AQ. CIADICYP. 14p.
- Santos, A.; Amaral, M.E.; Vaz, A.; Anjos, O.; Simões, R. 2008. Effect of *Eucalyptus globulus* wood density on papermaking potential. TAPPI Journal. 7(5):25-35.
- Scott, R.W. 1976. Combined determinations of glucose, mannose, and xylose by spectrophotometry. Anal. Chem. 48: 1919-1922.
- Scott,R.W. 1979. Colorimetric determination of hexenuronic acids in plant materials. Anal. Chem. 51:936-941.
- Setúbal, S.C.; Gomide, J.L.; Colodette, J.L.; Chaves, R. 2004. Influência da densidade básica da madeira na qualidade da polpa Kraft de clones híbridos de *Eucalyptus grandis* W.hill ex Maiden X *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake. Revista Árvore 28(6):901-909.

- Sevastyanova, O. 2005. On the importance of oxidizable structures in bleached Kraft pulps. Doctoral Thesis. Stockholm, Sweden, Royal Institute of Technology (KTH). 76 p.
- Shim, N.H.; Stromberg, B. 2007. Xylans impact on *Eucalyptus* pulp yield and strength, myth or reality? ICEP International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp 3rd. 8p.
- Sixta, H.; Potthast, A.; Krottschek, A.W. 2006. Chemical pulping processes. In: Handbook of pulp. Sixta, H.ed. Weinheim. Wiley-VCH. pp. 109-509.
- Sixta, H.; Rutkowska, E.W. 2007. Estudo cinético abrangente da polpação Kraft de *Eucalyptus globulus*, formação e degradação de ácido hexenurônico. O papel 68(2): 68-81.
- Sjöström, E. 1981. Wood chemistry fundamentals and applications. New York, Academic Press. 223 p.
- Sjöström, E.; Westermark, U. 1999. Chemical composition of wood and pulps: basic constituents and their distribution. In: Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermarking. Sjöström, E.; Alen, R., ed. Berlin, Springer. pp. 1-19.
- Sluiter, A. 2007. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. NREL/DOE.
- Templeton, D. and Ehrman, T. 1995. Determination of acid-insoluble lignin in biomass. NREL/DOE. In: <http://cobweb.ecn.purdue.edu/~lorre/16/research/LAP-003.pdf>.

- Terashima, N. ; Atalla, R.H. 1995. Formation and structure of lignified plant cell wallfactor controlling lignin structure during its formation. International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. (8th.) Proceedings.Helsinki, Finland. pp. 69-76.
- Tsoumis, G. 1991. Science and technology of wood, structure, properties, utilization. New York, Chapman& Hall. p.494.
- Uruguay. Dirección General Forestal 2009. Superficie forestada bajo proyecto, periodo 1975-2008, genero: *Eucalyptus globulus*. In: <http://www.mgap.gub.uy/Forestal/DGF.htm>
- Uruguay. Dirección General Forestal 2009. Superficie forestada bajo proyecto, periodo 1975-2008, genero: *Eucalyptus grandis*. In: <http://www.mgap.gub.uy/Forestal/DGF.htm>
- Uruguay. JICA-MIEM 1999. La República Oriental del Uruguay estudio del plan básico sobre el desarrollo de la industria forestal. Informe final. Unico International Corporation. paginación variada.
- Valim,G.; Bitencourt, S.M.; Broglio, C.A.; Foelkel. C.E.B.; de Asis, T.F.; de Oliveira, P. 2002. Optimização das condições do cozimento kraft de *Eucalyptus globulus* en função do teor de lignina da madeira. Congresso e exposição anual de celulose e papel 35°. ABTCP. 2002. 19p.
- Walker, J. 2006. Basic wood chemistry and cell wall ultrastructure. In: Primary wood processing principles and practice. 2nd.ed. Walker, J.C.F., ed. Netherlands, Springer. pp.23-67.

- Wallis, A.F.A.; Wearne, R.H.; Wright, P.J. 1996. Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating to Kraft pulp yields. *Appita J.* 49(6):427-432.
- Washusen, R. and Evans, R. 2001. The association between cellulose crystallite width and tension wood occurrence in *Eucalyptus globulus*. *IAWA Journal.* 22: 235-243.
- White, D.E.; Courchene, C.; Mc Donough, T.; Schimleck, L.; Jones, D.; Peter, G.; Purnell, R.; Goyal, G. 2009. Effect of specific gravity and wood chemical content on the pulp yield of loblolly pine. *TAPPI Journal* 8(4):31-36.
- Wimmer, R.; Downes, G.M.; Evans, R.; Rasmussen, G.; French, J. 2002. Direct effects of wood characteristics on pulp and handsheet properties of *Eucalyptus globulus*. *Holzforschung* 56:244-252.

**ANEXO**

## **Influencia de la composición química de la madera de *Eucalyptus globulus* en los parámetros de pulpeo Kraft.**

Reina, L.M.

### **Resumen:**

De los múltiples factores de la madera que afectan al pulpeo Kraft, su composición química es uno de los más importantes. La determinación de su influencia permite mejorar la producción de celulosa y la selección de los materiales genéticos a plantar.

Se determinó su contenido de glucanos, xilanos, mananos, ácidos urónicos, celulosa, lignina soluble en ácido, lignina insoluble en ácido, lignina total, extractivos en etanol- tolueno y extractivos totales de *Eucalyptus globulus*. Los valores obtenidos se correlacionaron con la carga de álcali aplicado y con el rendimiento. De los componentes evaluados, para *E. globulus* se encontró correlación positiva significativa entre, rendimiento y contenido de mananos, relación mananos / lignina total.

### **Summary:**

Multiple factors affect the Kraft pulping, one of the most important is the chemical composition of wood. The determination of its effect improve the evaluation of wood produced by a forest and the selection of trees to forest.

For *Eucalyptus globulus*, one of the main species forested in Uruguay the content of, glucans, xilans, mannans, acid soluble lignin, acid insoluble lignin, solubility of wood in ethanol toluene, total extractives were determined. These components were correlated with alkali charge and pulp yield.

There was a positive correlation coefficient between yield and mannans and mannans / total lignin ratio.

## Introducción:

Cuando se considera a la producción de pulpa Kraft como un proceso que comienza en el bosque, se observa como las características de la madera afectan al proceso de pulpeo y como la adecuada selección de la especie y origen a forestar afecta las características de la madera a producir (Raymond, C.A. 2002; Cotterill, P.C. y MacRae, S. 1997). De estas características se considera que la composición química es la más importante con relación al rendimiento de pulpeo (MacLeod, M. 2007). Si a esto se suma que de los costos variables de una planta de pulpa Kraft la madera es el primero y los productos químicos se encuentran entre los cinco primeros (JICA/MIEM 1999) se deduce la importancia de evaluar cómo afectan los distintos componentes químicos de la madera el proceso de pulpeo.

De las especies forestadas en el Uruguay con destino a la producción de pulpa una de las principales es el *Eucalyptus globulus* con una superficie forestada de 257516 ha hasta el año 2008 (Dirección General Forestal 2009).

El objetivo del presente trabajo es determinar cómo influye la composición química de la madera de *Eucalyptus globulus* en los parámetros de pulpeo carga de álcali activo aplicado y rendimiento en pulpa.

Existen múltiples factores que influyen en el proceso Kraft, los relacionados con el bosque, la madera y el pulpeo, algunos de ellos son:

Silviculturales:

- Espaciamiento de plantación de los árboles (Ferreira, G.W. *et al.*, 1997)
- Edad de cosecha (Backman, M.E. y García de León, J.P. 2003)
- Origen (Miranda, I. y Pereira, H. 2002)
- Sitio de plantación (Miranda, I. y Pereira, H. 2002)

#### Características de la madera:

- Anatómicas (Wimmer, R. *et al.*, 2002)
- Composición química (White, D.E. *et al.*, 2009; Wallis, A.F.A. *et al.*, 1996)
- Densidad (Santos, A. *et al.*, 2008; Setébal, S.C. *et al.*, 2004)
- Contenido de humedad (Gullichsen, J. 2000)
- Sanidad (Poke, F.S. *et al.*, 2006)
- Relación albura / duramen (Mariani, S. *et al.*, 2005)

#### Parámetros de pulpeo:

- Tamaño de los chips (MacLeod, M. y Dort, A. 2008)
- Carga de álcali (Valim, G. *et al.*, 2002; Colodette, J.L. *et al.*, 2002)
- Sulfidez (Colodette, J.L. *et al.*, 2002; Carvalho, M.G. e Figueiredo, M.M. 2000)
- Temperatura (Valim, G. *et al.*, 2002; Carvalho, M.G. y Figueiredo, M.M. 2000)
- Tiempo (Valim, G. *et al.*, 2002; Carvalho, M.G. y Figueiredo, M.M. 2000)
- Impregnación (MacLeod, M. 2007)

Debe considerarse que en general existe interacción entre los distintos factores, por ejemplo: árboles de distinta edad de cosecha, origen o sitio de plantación producen madera con distinta composición química (Poke, F.S. *et al.*, 2006; Backman, M.E. y García de León, J.P. 2003; Miranda, I. y Pereira, H. 2002). A su vez madera con distinta composición química requiere distintas condiciones de cocción y produce diferente rendimiento (White, D.E. *et al.*, 2009; del Río *et al.*, 2005; Valim, G. *et al.*, 2002).

#### **Materiales y métodos:**

A excepción de un lote de semilla que fue colectado en una plantación ubicada en la región sureste del país (Lavalleja), el resto de los materiales

evaluados provienen del área de distribución natural de esta especie que corresponde a la región sur del estado de Victoria (Australia), el estrecho de Bass y la isla de Tasmania.

Para este estudio se utilizaron muestras procedentes de un ensayo de 9 años instalado en zona 2 CONEAT próximo a la ciudad de Minas. La lista de materiales genéticos evaluados se presenta en la tabla 1.

**Tabla 1.** Lista de fuentes de semilla de *E. globulus* evaluadas.

Código	Origen	Latitud	Longitud	Altitud
1	Jeeralangs-Yarram. VIC	38.24	146.31	225
7	Flinders Island. TAS	40.06	148.00	15
10	N Cape Barren Island. TAS	40.22	148.13	20
12	Pepper Hill Road. TAS	41.38	147.51	540
16	Moogara. TAS	42.47	146.55	500
20	Blue Gum Saddle. TAS	43.13	146.55	250
Diano	Local (Lavalleja)			

De cada material genético se seleccionaron árboles tratando de muestrear la variabilidad existente en cuanto al crecimiento dentro de cada ensayo. Para esto, sin considerar ni los árboles suprimidos ni los de borde, se seleccionaron árboles pertenecientes a tres clases diamétricas: 3 árboles del estrato de menor diámetro (F), 5 árboles del estrato intermedio (M) y 3 árboles del estrato de mayor diámetro (G).

De cada árbol apeado se extrajeron muestras (discos) a diferentes alturas (0, 25, 50, 75 y 100% de la altura comercial, 8 cm con corteza) (Resquin. F. *et al.*, 2005).

De cada uno de los discos se extrajo una muestra la cual fue chipeada manualmente para obtener una muestra compuesta de chips de cada uno de los estratos diamétricos mencionados. Una parte de los mismos fue utilizada para los ensayos de pulpeo y el resto fue procesada en un molino marca MARCONI modelo MA 680 para obtener un tamaño de grano de 40 a 60 mesh para los análisis de composición química.

Previa clasificación de los chips se condujeron los ensayos de pulpeo kraft en un digestor rotativo con cuatro cápsulas, cada una con una capacidad para aproximadamente 250 g de madera seca. Las condiciones de cocimiento, tratando de obtener un Índice Kappa de  $18 \pm 1$ , fueron las siguientes: sulfidez = 25%, relación licor / madera = 3.5/1, temperatura máxima = 170°C, tiempo hasta la temperatura máxima = 90 min, tiempo a temperatura máxima = 50 min.

El contenido de extractivos en etanol – tolueno se determinó por diferencia, entre la cantidad de madera colocada en un soxhlet y la cantidad final luego de 8 horas de extracción con una solución de etanol – tolueno 1:2.

Para los extractivos totales las extracciones se efectuaron 8 horas con etanol – tolueno 1:2, 8 horas con etanol 95% y luego 4 extracciones una hora por vez en un vaso de bohemia con agua a 100°C. El contenido de extractivos y de los extractivos en etanol – tolueno se calculó considerando el contenido de humedad inicial de las muestras y su peso seco al horno a 105°C luego de las extracciones.

El método utilizado para la determinación del contenido de lignina y la obtención del hidrolizado para el análisis de carbohidratos fue adaptado de Sluiter y Ehrman (Sluiter, A. 2007; Ehrman, T. 1996). Las muestras se analizaron por duplicado utilizando una tercera para determinación de contenido de humedad. Para lo cual muestras de un gramo se trataron con 10 ml de ácido sulfúrico 72% durante una hora en un baño de agua a 30°C. Luego se transfirieron a matraces mediante 280 ml de agua destilada obteniéndose soluciones 4% en ácido sulfúrico estas se colocaron en un autoclave a 120°C por una hora.

Se determinó el peso de la solución y el matraz a los efectos de calcular el volumen de líquido y la concentración de los componentes de la madera disueltos. Una vez que la solución alcanzó la temperatura ambiente se filtró a través de un crisol filtrante de vidrio sinterizado de porosidad fino, de 50 ml. El sólido retenido en el filtro es lignina insoluble en ácido o lignina Klason. El sólido y el crisol se secaron a 105°C hasta peso constante.

Una toma del 5 ml del hidrolizado se diluyó a 100 ml de volumen final y se midió la absorbancia a 205 nm tomándose una absorptividad de 110 l/g-cm a los efectos del cálculo de la concentración de la lignina soluble. La lignina total se calculó como la suma de la lignina insoluble y la lignina soluble.

El contenido de glucanos, xilanos, mananos se determinó a partir de los hidrolizados obtenidos para cada muestra mediante el método de Scott (Scott, R.W. 1976) así como el contenido de ácidos urónicos (Scott, R.W. 1979). Los glucanos, xilanos, mananos, celulosa, ácidos urónicos, lignina soluble, lignina insoluble y lignina total se expresan como porcentaje de madera libre de extractivos. Los carbohidratos se expresan en su forma anhidra utilizándose los coeficientes de 0.9 para glucosa, manosa, 0.88 para xilosa y 0.918 para ácidos urónicos por lo que la glucosa, xilosa, manosa se presentan como glucanos, xilanos y mananos. Para determinar los valores de estos componentes se efectuaron las correcciones debidas a la interferencia de la lignina soluble y del ácido 4-O-metilglucurónico. Los ácidos urónicos se expresan como ácido 4-O-metilglucurónico.

El contenido de celulosa se calculó como la diferencia entre los glucanos y los mananos. Esto se basa en considerar que en las hemicelulosas las unidades de glucosa y manosa se encuentran en una relación 1:1 (Wallis, A.F.A. *et al.*, 1996). De este modo del contenido total de glucanos la proporción que no forma parte de las hemicelulosas se encuentra en la celulosa. Esto implica que se considera que si la madera poseía algo de almidón este se extrajo en el proceso de obtención de madera libre de extractivos.

Se efectuó un análisis de varianza entre fuentes de semilla de cada uno de los parámetros químicos medidos tomando como repeticiones las clases diamétricas. Se calculó el coeficiente de correlación de Pearson con un  $\alpha=5\%$  entre los componentes químicos analizados y el rendimiento así como entre los componentes químicos y la carga de álcali. Los cálculos se efectuaron utilizando el software R versión 2.6.2.

### Resultados y discusión:

En la tabla 2 se presentan los valores de los parámetros químicos de los distintos orígenes de *E. globulus* evaluados.

**Tabla2:** Composición química, rendimiento, álcali activo de las muestras de *E. globulus*.

Código	Gluc.	Xil.	Man.	Ac.Ur	Cel.	Lig. Insol.	Lig. Sol.	Lig. Total	Extr.e-t	Extr.t	Álcali	Rend.
1F	45,39	11,35	4,50	3,98	40,89	20,73	4,65	25,38	2,03	3,42	17	51,8
1M				3,91		21,71	4,88	26,59	0,96	3,55	16	49,5
1G				3,32		23,66	4,57	28,23	1,59	3,66	16	50,2
7F	54,46	10,72	2,86	3,61	51,60	21,38	5,00	26,38		1,37	13,2	54,4
7M	47,93	8,70	4,85	4,00	43,08	22,42	4,57	26,99	0,72	2,18	12,6	55
7G	46,69	11,88	2,93	3,57	43,75	24,11	4,35	28,45	2,40	3,58	13,2	54,4
10F	47,14	7,32	1,65	3,93	45,49	22,20	4,41	26,61	1,81	3,61	13	51,8
10M				2,98		24,15	4,83	28,98	1,35	2,07	13	52,6
10G	40,19	10,42	2,98	3,32	37,22	21,30	4,43	25,73	1,85	2,59	15	51,5
12F	45,09	9,00	5,89	3,50	39,20	22,70	4,92	27,62	1,93	3,33	13,3	53,8
12M	45,32	9,61	3,45	3,58	41,86	23,07	4,91	27,98	3,29	2,17	13,2	51,9
12G	46,19	11,01	4,35	3,70	41,84	22,18	4,39	26,57	1,64	5,17	13,6	53,5
16F	50,95	9,15	3,17	3,55	47,78	21,43	4,58	26,01	1,63	4,67	13,2	52,2
16M	42,41	11,54	3,88	3,57	38,53	21,89	4,73	26,61	3,62	3,17	13,2	52,6
16G	42,22	9,36	2,45	4,22	39,77	21,87	4,77	26,64	0,26	3,64	13,2	54,1
20F				3,50		21,88	5,40	27,28	1,94	2,19	13	54,9
20M	48,23	11,85	6,68	3,76	41,55	21,93	5,16	27,09	2,90	3,43	13,2	53,9
20G	41,69	14,07	1,04	3,34	40,66	20,83	5,43	26,26	1,93	4,90	12,7	52,3
Diano F	49,91	13,12	2,80	3,72	47,11	23,19	4,44	27,63		0,76	14,7	51,5
Diano M	57,11	9,15	1,19	3,66	55,92	23,78	4,16	27,94	0,92	7,16	13,3	51,3
Diano G	47,99	11,48	0,31	3,66	47,69	24,21	4,66	28,87	1,62	3,28	15,5	48,1
Media	46,99	10,57	3,23	3,63	43,76	22,41	4,72	27,14	1,81	3,33	13,86	52,44

Gluc.= Glucanos, Xil.=Xilanos, Man=Mananos, Ac.Ur.= Ácidos urónicos, Cel=celulosa, Lig. Insol.= Lignina insoluble, Lig. Sol.= Lignina soluble, Lig.Total =Lignina total, , Extr.e-t = Extractivos en etanol-tolueno, Extr.t = Extractivos totales, Álcali = Álcali activo, Rend.=Rendimiento.

El valor medio obtenido de glucanos y lignina total se encuentra dentro del rango de la bibliografía consultada (Magaton, A.S. *et al.*, 2006; Poke, F.S. *et al.*, 2006; Miranda, I. y Pereira, H. 2002; Cotterill, P. y McRae, S. 1997; Wallis, A.F.A. *et al.*, 1996). Los mananos así como los xilanos presentan valores de la media que se encuentran fuera del rango de literatura para eucalipto ( Mokfienski, A. *et al.*, 2008; Magaton, A.S. *et al.*, 2006; Ferreira, C.R. *et al.*, 2006; Miranda, I. y Pereira, H. 2002; Wallis, A.F.A. *et al.*, 1996). Para los extractivos en etanol-tolueno los valores de la media se encuentran en el rango de bibliografía para eucalipto de 1,4% a 2,7% (Mokfienski, A. *et al.*,2008). Lo mismo ocurre para los extractivos totales, siendo el rango reportado de 1,6% a 7,3 % (Sojöstöm, E. 1981; Monteoliva, S. *et al.*,2002; Durgante, E.T. *et al.*, 2006). Los valores de la media de extractivos totales son aproximadamente del doble de los valores de extractivos en etanol-tolueno. Esta misma relación se ha observado para madera de *E. globulus* y *E. grandis* entre los extractivos en etanol- benceno y los extractivos totales (Monteoliva, S. *et al.*, 2002; Nuñez, C.E. 2005).

Para las fuentes semilla se efectuó un análisis de varianza (ANOVA) considerando como repeticiones las clases diamétricas. En éste se encontró una diferencia significativa entre las fuentes de semilla para la lignina soluble. Esto permite considerar que sería posible efectuar una selección de semillas en base a este parámetro. Al encontrarse diferencias significativas entre valores muestrales, se efectuó el test de Tukey con un  $\alpha= 0,05$ . Los valores muestrales que se indican con la misma letra en la tabla 3 pertenecen al mismo grupo. Por lo cual no existe diferencia significativa entre ellos.

En las tablas 4 y 5, se presentan los coeficientes de correlación de pearson ( $r$ ), los valores de  $r^2$  y los límites superior ( $r_s$ ) e inferior ( $r_i$ ) del intervalo de confianza para  $r$ . Cuando este intervalo no incluye al cero implica que existe un grado de correlación significativo entre el componente químico y el rendimiento o la carga de álcali.

Los valores de correlación entre la carga de álcali con los diferentes componentes químicos no fueron significativamente distintos de cero ( tabla 4).

**Tabla 3 :** Valores de lignina soluble, insoluble y total por fuente de semilla para *E. globulus*.

Código	<i>E. globulus</i>		
	Lignina soluble	Lignina insoluble	Lignina total
1	4,70 ab	22,03	26,73
7	4,64 a	22,64	27,27
10	4,56 a	22,55	27,11
12	4,74 ab	22,65	27,39
16	4,69 ab	21,73	26,42
20	5,33 b	21,55	26,88
Diano	4,42 a	23,73	28,15
Significancia del ANOVA	0,009	0,27	0,54

**Tabla 4:** Correlación componente químico - álcali *E. globulus*.

	<b>r</b>	<b>r<sub>i</sub></b>	<b>r<sub>s</sub></b>	<b>r<sup>2</sup></b>
Glucanos	-0,11	-0,56	0,39	0,012
Xilanos	0,26	-0,25	0,66	0,07
Mananos	0,66	-0,53	0,43	0,0043
Celulosa	-0,076	-0,54	0,42	0,006
Ácidos urónicos	0,14	-0,31	0,54	0,020
Lignina soluble	-0,22	-0,60	0,23	0,051
Lignina insoluble	-0,031	-0,46	0,41	0
Lignina total	-0,11	-0,52	0,34	0,012
Extractivos e-t	-0,10	-0,53	0,37	0,010
Extractivostotales	-0,036	-0,48	0,42	0

De los componentes analizados para *E. globulus* se encontró correlación positiva entre los mananos y el rendimiento así como entre la relación mananos/lignina total y el rendimiento a pesar que en la bibliografía se ha encontrado una correlación negativa para mananos-rendimiento en *E. globulus* (Wallis, A.F.A. *et al.*, 1996). Según estos

autores otros componentes de las hemicelulosas (galactanos) presentan una correlación positiva con el rendimiento. Una posible explicación es que la técnica analítica no solo midió los mananos sino un conjunto de componentes de la madera que correlacionan positivamente con el rendimiento. Otra posibilidad es que no exista relación entre ambos parámetros. Por ejemplo no para todas las especies de *Eucalyptus* esta correlación se comporta de igual modo. Para *E. nitens* el coeficiente de correlación no es significativamente distinto de cero (Wallis, A.F.A. *et al.*, 1996).

**Tabla 5:** Correlación componente químico-rendimiento.

	<b>r</b>	<b>r<sub>i</sub></b>	<b>r<sub>s</sub></b>	<b>r<sup>2</sup></b>
Glucanos	-0.038	-0.51	0.45	0.0014
Xilanos	-0.13	-0.58	0.37	0.018
<b>Mananos</b>	<b>0.61</b>	<b>0.18</b>	<b>0.84</b>	<b>0.37</b>
Celulosa	-0.24	-0.65	0.27	0.058
Ácidos urónicos	0.096	-0.35	0.51	0.009
Lignina soluble	0.26	-0.19	0.62	0.068
Lignina insoluble	-0.24	-0.61	0.23	0.061
Lignina total	-0.18	-0.57	0.29	0.033
Extractivos e-t	0.065	-0.40	0.50	0.004
Extractivos t	-0.18	-0.57	0.27	0.034
Glucuronoxilanos	-0.11	-0.56	0.39	0.01
Gluc./Lig. total	0.052	-0.44	0.52	0.0027
Xil./Lig. total	-0.084	-0.54	0.41	0.007
<b>Man./Lig. total</b>	<b>0.59</b>	<b>0.16</b>	<b>0.84</b>	<b>0.35</b>
Cel./ Lig. total	-0.17	-0.60	0.34	0.028
Ác.Ur./ Lig. total	0.14	-0.31	0.54	0.020

Gluc.= Glucanos, Xil.=Xilanos, Man=Mananos, Ac.Ur.= Ácidos urónicos, Cel=celulosa, Lig.Total =Lignina total.

**Conclusiones:**

De los componentes químicos determinados, se encontró correlación positiva entre el rendimiento y los parámetros: contenido de mananos, relación mananos/lignina total para *E. globulus*.

De los orígenes evaluados se encontró diferencia significativa en el contenido de lignina soluble

Las correlaciones entre carga de álcali activo y contenido de los distintos componentes químicos de la madera no fueron significativas.

**Bibliografía:**

- Backman, M.E. and García de León, J.P. 2003. Correlations of pulp and paper properties at an early age and full rotation age of five *Eucalyptus* species. Lisboa, EUCEPA. 9p.
- Borges, F.J.; de Fatima, A.; Colodette, J.L.; Gomide, J.L.; Macedo, A.M.; Trugilho, P.F.; Gomes, C.M.; Rosado, A.M. 2008. Influência do teor da relação S/G da lignina da madeira no desempenho da polpação kraft. O Papel 69(12): 95-105.
- Carvalho, M.G. y Figueiredo, M.M. 2000. Influência das condições de cozimento nas características de pastas Kraft cruas de *E. globulus* português. CIADICYP. 10p.
- Colodette, J.L.; Gomide, J.L.; Girard, R.; Jääskeläinen, A.-S.; Argyropoulos, D.S. 2002. Influence of pulping conditions on *Eucalyptus* Kraft pulp yield, quality, and bleachability. TAPPI Journal. 2(3): 14-20.
- Cotterill, P.; MacRae, S. 1997. Improving *Eucalyptus* pulp and paper quality using genetic selection and good organization. Tappi Journal. 80(6):82-89.

- del Río, J.C.; Gutiérrez, A.; Hernando, M; Landín, P.; Romero, J.; Martínez, A.T. 2005. Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74:110-115.
- Durgante, E.T.; Williams, F.; Sansígolo, C.A. 2006. Composição química da madeira de *Eucalyptus citriodora* em função das direcções estruturais. *Silva Lusitana* 14(1): 113-126.
- Ehrman, T. 1996. Determination of acid-soluble lignin in biomass. Chemical Analysis & Testing Standard Procedure LAP-004, National Renewable Energy Laboratory. In: <http://cobweb.ecn.purdue.edu/~lorre/16/research/LAP-004.pdf>.
- Ferreira, C.R.; Fantini, M; Colodette, J.L.; Gomide, J.L.; Macedo, A.M. 2006. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 1-qualidade da madeira para produção de celulose Kraft. *Scientia Forestalis* 70: 161-170.
- Ferreira, G.W.; Gonzaga, J.V.; Foelkel, C.E.B.; de Asis, T.F.; Ratnieks, E.; Mezzano, M.C. 1997. Qualidade da cellulose Kraft-antraquinona de *Eucalyptus dunii* plantado em cinco espaçamentos em ralação ao *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*. *Ciência Florestal* 7(1): 41-63.
- Gomide, J.L.; Colodette, J.L.; Chaves, R.; Mudado, C. 2005. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. *Revista Árvore* 29(1): 129-137.
- Gullichsen, J. 2000. Fiber line operations. In: Chemical pulping. . Gullichsen, J.; Fogelhom, C.-J., ed. TAPPI/FAPET. en CD.
- MacLeod, M. 2007. The top ten factors in Kraft pulp yield. *Peperi ja Puu* 89(4): 1-7.

- MacLeod, M.; Dort, A. 2008. Crushing: Is this any way to treat overthick hardwood chips for Kraft pulping? *Pulp Paper Can.* 109(9):1-6.
- Magaton, A.S.; Oliveira, R.; Reis, O.; Milagres, F.R.; Pilo-Veloso, D.; Colodette, J.L. 2006. Composição química da madeira de espécies de eucalipto. Reunião anual da Sociedade brasileira de química (29a.). In: <http://sec.sbq.org.br/cd29ra/resumos/T1908-1.pdf>
- Mariani, S.; Torres, M.; Fernández, A.; Morales, E. 2005. Effects of *Eucalyptus nitens* heartwood in Kraft pulping. *TAPPI Journal* 4(2):8-10.
- Miranda, I.; Pereira, H. 2002. Variation of pulpwood quality with provenance and site in *Eucalyptus globulus*. *Ann. For. Sci.* 59: 283-291.
- Mokfienski, A.; Colodette, J.L.; Gomide, J.L.; Ladeira, A.M.M. 2008. A importância relativa da densidade da madeira e do teor de carboidratos no rendimento de pulpa e na qualidade do producto. *Ciência Florestal.* 18(3):401-413.
- Monteoliva, S.; Nuñez, C.; Igartúa, D. 2002. Densidad básica, longitud de fibras y composición química de la madera de una plantación de *Eucalyptus globulus* en la provincia de Buenos Aires, Argentina. *CIADICYP.* 13p.
- Nuñez, C.E. 2005. Caracteres biométricos y composición química de la madera de *Eucalyptus grandis* implantado en la Mesopotamia Argentina. *Proceedings Terceras Jornadas Científico Tecnológicas de la Universidad de Misiones y Quintas de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales.* Posadas.8p.
- Poke, F.S.; Potts, B.M.; Vaillancourt, R.E.; Raymond, C.A. 2006. Genetic parameters for lignin, extractives and decay in *Eucalyptus globulus*. *Ann. For. Sci.* 63: 813-821.
- Raymond, C.A. 2002. Genetic of *Eucalyptus* wood properties. *Ann. For. Sci.* 59:525-531.

- Resquin, F.; de Mello, J.; Fariña, I.; Mieres, J.; Assandri, L. 2005. Caracterización de la celulosa de especies del género *Eucalyptus* plantadas en Uruguay. Serie técnica no.152 INIA.84 p.
- Rodrigues, C. y Sansígolo, C.A. 2000. Método não-normalizado para determinação de celulose como parâmetro de seleção de árvores matrices visando a produção de polpa Kraft-AQ. CIADICYP. 14p
- Santos, A.; Amaral, M.E.; Vaz, A.; Anjos, O.; Simões, R. 2008. Effect of *Eucalyptus globulus* wood density on papermaking potential. TAPPI Journal. 7(5):25-35.
- Scott, R.W. 1976. Combined determinations of glucose, mannose, and xylose by spectrophotometry. Anal. Chem. 48: 1919-1922.
- Scott,R.W. 1979. Colorimetric determination of hexenuronic acids in plant materials. Anal. Chem. 51:936-941.
- Sjöström, E. 1981. Wood chemistry fundamentals and applications. New York, Academic Press. 223 p.
- Sluiter, A. 2007. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. DOE/NREL.
- Uruguay. Dirección General Forestal 2009. Superficie forestada bajo proyecto, período 1975-2008, género: *Eucalyptus globulus*. In: <http://www.mgap.gub.uy/Forestal/DGF.htm>
- Uruguay. JICA-MIEM 1999. La Republica Oriental del Uruguay estudio del plan básico sobre el desarrollo de la industria forestal. Informe final. Unico international corporation. paginación variada.
- Valim, G.; Bitencourt, S.M.; Broglio, C.A.; Foelkel. C.E.B.; de Asis, T.F.; de Oliveira, P. 2002. Optimização das condições do cozimento kraft de *Eucalyptus globulus* en

função do teor de lignina da madeira. Congresso e exposição anual de celulose e papel 35°. ABTCP. 2002. 19p.

Wallis, A.F.A.; Wearne, R.H.; Wright, P.J. 1996. Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating to Kraft pulp yields. *Appita J.* 49(6):427-432.

White, D.E.; Courchene, C.; Mc Donough, T.; Schimleck, L.; Jones, D.; Peter, G.; Purnell, R.; Goyal, G. 2009. Effect of specific gravity and wood chemical content on the pulp yield of loblolly pine. *TAPPI Journal.* 8(4):31-36.

Wimmer, R.; Downes, G.M.; Evans, R.; Rasmussen, G.; French, J. 2002. Direct effects of wood characteristics on pulp and handsheet properties of *Eucalyptus globulus*. *Holzforschung* 56:244-252.