



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
CURSO DE ENGENHARIA FLORESTAL

**ESTUDO COMPARATIVO DE CLASSIFICAÇÃO DA MADEIRA DE *Corymbia*
citriodora POR RMN de ^{13}C**

KARINE MACHADO DAS NEVES

SEROPÉDICA, RJ
DEZEMBRO, 2008



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
CURSO DE ENGENHARIA FLORESTAL

**ESTUDO COPARATIVO DE CLASSIFICAÇÃO DA MADEIRA DE *Corymbia
citriodora* POR RMN de ^{13}C**

KARINE MACHADO DAS NEVES

Sob a orientação da Professora
Natália Dias de Souza

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Florestal, como requisito parcial para a obtenção do Título de Engenheiro Florestal, Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

SEROPÉDICA, RJ
DEZEMBRO, 2008



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
CURSO DE ENGENHARIA FLORESTAL

KARINE MACHADO DAS NEVES

ESTUDO COMPARATIVO DE CLASSIFICAÇÃO DA MADEIRA DE *Corymbia*
citriodora POR RMN DE ^{13}C

Monografia aprovada em 15 de Dezembro de 2008.

BANCA EXAMINADORA:

PROF^a MSc. NATÁLIA DIAS DE SOUZA
ORIENTADORA
DPF/IF/UFRRJ

PROF. Dr. ALEXANDRE MONTEIRO DE CARVALHO
Membro Titular
DPF/IF/UFRRJ

ENG^a FLORESTAL DESIANE AMARAL DE DEUS
Membro Titular
DPF/IF/UFRRJ

DEDICATÓRIA

À minha amada família, mãe Fátima, pai Sérgio e irmã Isabele e aos meus queridos amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por guiar meu caminho todos os dias de minha vida.

Aos meus amados pais, por todo amor e carinho dedicado a mim, sempre acreditando e investindo em mim e à minha querida irmã.

À toda minha família pelo amor, carinho e apoio que sempre me deram, pois tê-los por perto foi essencial para que chegasse até aqui.

À professora e orientadora Natália Dias de Souza, pela confiança, ensinamentos e dedicação.

Aos meus queridos amigos ruralinos, pelas manhãs, tardes, noites e madrugadas de estudo, pelas melhores e mais divertidas festas da minha vida, pelas reuniões, cafés, almoços, jantares e afins. Em especial a essas três pessoas: Lorena de Andrade, Bruna Ugulino e Renata Moyses pelas várias risadas, brincadeiras, cantorias, conversas até altas horas e estudos também.

Aos meus amigos, que desde o início desta caminhada estiveram ao meu lado, me acompanhado nas viagens até Campo Grande, e nas trilhas para chegada ao IF, Léo, Rael, Adriel e em especial Denivam, que mesmo com suas broncas e implicâncias, obrigada pelo seu carinho, preocupação e cuidado constante comigo.

Aos meus amigos de Angra, incluindo os do pólo Cederj, que sempre compreenderam a minha ausência, por estar em Seropédica ou por ter que ficar em casa estudando.

Ao funcionário Zé Carlos pela grande ajuda e contribuição na realização deste trabalho, e aos estagiários do Laboratório de Química da Madeira e aos outros funcionários que contribuíram para realização deste trabalho.

À professora Inês da UNB pela cooperação e pelos registros aos espectros.

Ao professor Heber dos Santos Abreu, pela colaboração e conhecimentos para este trabalho.

A UFRRJ pela acolhida por todos esses anos, que através de seus professores e funcionários contribuíram para a formação de uma profissional qualificada, e para o crescimento e amadurecimento de uma pessoa.

RESUMO

A classificação do gênero *Eucalyptus* é relativamente complexa, visto que as espécies desse gênero apresentam características anatômicas e morfológicas muito parecidas, trazendo muitas vezes dúvidas sobre sua origem botânica. Estudos baseados em características morfológicas e moleculares levaram a uma nova reclassificação do gênero *Eucalyptus*, onde algumas espécies foram excluídas desse gênero, e passaram a pertencer a um novo gênero, o *Corymbia*. Entre essas espécies podemos citar o *Eucalyptus citriodora* que passou a ser denominado *Corymbia citriodora*. A identificação correta das espécies é fundamental para garantir a integridade das transações comerciais de madeiras e demais produtos vegetais retirados da floresta. Várias técnicas podem ser utilizadas para identificar uma espécie, algumas levam em consideração os aspectos: botânicos, anatômicos, genéticos, químicos e físicos. As técnicas conhecidas da sistemática botânica e da anatomia da madeira exigem muitas vezes especialistas, que são relativamente escassos; conhecer o genoma de um gênero é uma técnica eficaz, porém ainda é dispendiosa e insipiente; a utilização da análise química exige conhecimento sobre as substâncias existentes da espécie. Assim, a utilização da técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN de ^{13}C), tem sido testada como uma nova ferramenta para contribuir na identificação de madeiras. A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) permite elucidar as estruturas moleculares de várias substâncias incluindo as que ocorrem na madeira. Este trabalho teve como objetivo através da técnica de RMN de ^{13}C identificar a espécie *Corymbia citriodora* utilizando as variações espectrais dos extratos cicloexânicos. Sinais característicos e específicos foram encontrados através da técnica de RMN de ^{13}C para a espécie *Corymbia citriodora*, nenhum sinal característico para o gênero *Eucalyptus* foi encontrado, o que pode confirmar a necessidade desta nova reclassificação para o gênero.

Palavras-chave: Identificação de madeiras, *Corymbia citriodora*, RMN de ^{13}C .

ABSTRACT

The classification of the gender *Eucalyptus* is relatively complex, because the species of that gender present very similar characteristics bringing a lot of doubts on its botanical origin. Studies based on morphologic and molecular characteristics took the gender *Eucalyptus* to a new reclassification, where some species were excluded of this gender and started to belong to a new gender, *Corymbia*, among those species we can mention the *Eucalyptus citriodora* that was denominated *Corymbia citriodora*. The correct species identification is fundamental to guarantee the integrity of wood commercial transactions and solitary forest vegetable products. Several techniques can be used to identify a species, some take into account the botanical, anatomical, genetic, chemical and physical aspects. The known techniques of systematic and wood anatomy (anatomy of wood) many times demand specialist that are relatively scarce; to know the genome of a gender is an effective technique, however it is still costly and incipient; the use of the chemical analysis demands knowledge on the existent substances of the species. The use of Nuclear Magnetic Resonance of Carbon 13 (RMN ^{13}C) techniques has been tested as new tool to contribute in the identification of wood. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) allows to elucidate the molecular structures of several substances including the ones that occur in the wood. This work had the objective of identifying the species *Corymbia citriodora* through the technique of NMR ^{13}C . Using the ghastry variations of the extracts cyclohexanes. Characteristic and specific signs for the species *Corymbia citriodora* were found through the technique of NMR ^{13}C , no characteristic sign for the gender *Eucalyptus* was found, what can confirm the need of this new reclassification for the gender.

Key-words: Wood identification, *Corymbia citriodora*, ^{13}C NMR.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
2.1. Objetivo geral	6
2.2. Objetivo específico	6
3. MATERIAL E MÉTODOS	7
3.1. Material de Estudo.....	7
3.2. Coleta do Material	9
3.3. Preparação das amostras	10
3.4. Obtenção dos Extratos	12
3.5. RMN de ¹³ C	13
4. RESULTADO E DISCUSSÃO	14
5. CONCLUSÃO	22
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	23
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25
ANEXOS	28

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de movimento de precessão do spin em torno do campo magnético B_0	4
Figura 2. <i>Corymbia citriodora</i> : Povoamento florestal (A); Madeira (B); Folhas (C); Mudanças (D)	8
Figura 3. Povoamento florestal de <i>Corymbia citriodora</i> da UFRRJ (A) e Discos retirados ao DAP da árvore escolhida	9
Figura 4. Discos da madeira da espécie <i>Corymbia citriodora</i>	10
Figura 5. Material e aparelhos utilizados para a preparação das amostras: Disco utilizado para a obtenção das amostras com a identificação das regiões da casca, do alburno, da zona de transição e do cerne (A); Facão utilizado para a obtenção dos cavacos de madeira (B); Aparelho Moinho de facas do tipo Willey(C)	11
Figura 6. Aparelhos utilizados na extração: Soxhlet (A) e Rotavapor (B)	12
Figura 7. Recipientes com os concentrados	13
Figura 8. Espectrômetro da marca VARIAN Mercury plus utilizada para a obtenção dos espectros	13
Figura 9. Diagrama de comparação entre as médias de deslocamentos químicos das espécies <i>E. pellita</i> , <i>E. grandis</i> , <i>E. urophylla</i> , <i>C. citriodora</i>	20
Figura 10. Tela principal do SisMIME (Sistema Molecular de Identificação de Madeiras de <i>Eucalyptus</i>	23
Figura 11. Tela para cadastro dos espectros	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Circunferência à altura do peito (CAP) em cm dos indivíduos da espécie <i>Corymbia citriodora</i>	10
Tabela 2. Deslocamentos químicos em ppm dos carbonos dos extratos cicloexânicos da região do cerne para as madeiras da espécie <i>Corymbia citriodora</i>	15
Tabela 3. Deslocamentos químicos em ppm dos carbonos dos extratos cicloexânicos da região do cerne para as madeiras da espécie <i>Eucalyptus grandis</i>	16
Tabela 4. Deslocamentos químicos em ppm dos carbonos dos extratos cicloexânicos da região do cerne para as madeiras da espécie <i>Eucalyptus urophylla</i>	17
Tabela 5. Deslocamentos químicos em ppm dos carbonos dos extratos cicloexânicos da região do cerne para as madeiras da espécie <i>Eucalyptus pellita</i>	18
Tabela 6. Banco de dados com os deslocamentos químicos médios dos carbonos dos extratos ciclohexânicos da região do cerne para as madeiras de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus urophylla</i> , <i>Eucalyptus pellita</i> e <i>Corymbia citriodora</i>	19
Tabela 7. Deslocamentos químicos específicos do gênero <i>Eucalyptus</i> determinados a partir de outras espécies e valores de deslocamentos químicos da espécie <i>Corymbia citriodora</i>	21

1. INTRODUÇÃO

A madeira é uma matéria-prima importante e utilizada em diversos setores da atividade humana, podendo ser aplicada nas mais variadas situações, como a confecção de móveis, produtos obtidos a partir da celulose, carvão, lenha, construção civil, entre outros, além de ser encontrada em abundância na natureza. Apresenta grande variabilidade em suas propriedades, o que é resultante em parte, das condições ambientais, de crescimento e genética das árvores.

A madeira faz parte do cotidiano da sociedade humana, em virtude de suas propriedades e características quase insubstituíveis, como beleza, grande resistência mecânica, facilidade de uso, baixa condutibilidade térmica e baixa demanda de energia para sua conversão em produtos acabados (SILVA, 2002).

Atualmente a madeira tem sido substituída em muitos usos pelo aço, pelo alumínio e pelos plásticos. No entanto, por se tratar de um material renovável, torna-se um material de fonte quase inesgotável, e por possuir propriedades tecnológicas que contribuem a favor da qualidade de seus produtos, proporcionando conforto, praticidade e boa trabalhabilidade, características hoje muito requisitadas pelo mercado consumidor, fazem com que, mesmo na presença de materiais substitutos, o mercado mantenha condições favoráveis à sua comercialização e de seus produtos.

A utilização da madeira de reflorestamento, principalmente a de eucalipto, vem crescendo devido ao melhor conhecimento de suas propriedades, maior divulgação e à crescente preocupação com a preservação das florestas nativas (FERREIRA et al., 2004). Além destas madeiras possuem preço competitivo, comparado às madeiras nativas (VALENÇA, 2002)

O uso do gênero *Eucalyptus* para suprir a demanda de madeira está relacionado às vantagens que este oferece, além do rápido crescimento, possui uma grande diversidade de espécies, o que possibilita a adaptação destas culturas a diferentes tipos de clima e solo, o que possibilita sua utilização para diversos fins (ANGELI, 2006).

O gênero *Eucalyptus* é originário da Austrália, pertence à família *Myrtaceae* compreendendo 70 gêneros e 3000 espécies entre arbustos e árvores (RIZZINI, 1981). As espécies pertencentes a esta família são plantas lenhosas, arbustivas ou arbóreas, com folhas inteiras de disposições alternas ou opostas e às vezes cruzadas com estípulas muito pequenas.

A história do gênero *Eucalyptus* cita: “A descrição do gênero se deu em 1988, por L'Heeretier de Butelle e foi publicada no Sertum Angelicum, 18, T.20, Paris” (ANDRADE, 1939). A classificação do gênero *Eucalyptus* é relativamente complexa, pois envolve um grande número de espécies, além das madeiras desse gênero serem anatomicamente muito difíceis de serem identificadas, e apresentarem características anatômicas e morfológicas muito parecidas, trazendo muitas vezes dúvidas sobre sua origem botânica.

O gênero *Eucalyptus* foi formalmente nomeado por L' Héritier de Brutelle, em 1789, a partir da espécie *E. obliqua*. A classificação taxonômica deste gênero era bastante simples até 1995, mas, a partir de então, muitas controvérsias surgiram na classificação de *Angophora*, *Corymbia* e *Eucalyptus*. Devido a estudos baseados na análise filogenética e nas características morfológicas e moleculares, o gênero *Eucalyptus* foi reclassificado, assim, HILL e JOHNSON (1995) propuseram uma nova classificação para o gênero, excluindo as espécies chamadas de “bloodwood” (madeira vermelha) formando com estas um novo gênero denominado *Corymbia*, onde foram incluídas 113 espécies, antes denominadas *Eucalyptus*.

O gênero *Corymbia*, possui além das 113 espécies que já foram classificadas como *Eucalyptus*, possui outras espécies conhecidas como eucaliptos de jardim. A maioria das suas espécies são encontradas em regiões tropicais, sendo originárias Austrália. Assim como as espécies do gênero *Eucalyptus*, são espécies de rápido crescimento devido a redução do teor de extrativos nas suas madeiras (Hillis, 1984).

Com a reclassificação do gênero *Eucalyptus* e a criação do gênero *Corymbia*, podemos citar entre as espécies que foram reclassificadas o *Eucalyptus citriodora* que passou a ser chamado de *Corymbia citriodora*, onde parte dos motivos que levaram a essa reclassificação está na sexualidade, pois esta espécie não se cruza de forma alguma com outras espécies de eucalipto. As espécies do gênero *Corymbia*, mas difundidas no Brasil são: *Corymbia citriodora*, *Corymbia torelliana* e *Corymbia maculata*.

A espécie *Corymbia citriodora* (Hook) K. D. HILL & L. A. S. JOHNSON, ex *Eucalyptus citriodora* é originária de Queensland, Austrália, que pelas suas qualidades silviculturais e de sua madeira é destinada a usos múltiplos, o que incentivou sua disseminação, preferencialmente, em pequenas e médias propriedades rurais para uso em cerca, construção rural, poste, lenha, carvão, pontalete, etc. Esta espécie ocupa um lugar de destaque no segmento de plantas aromáticas, se destacando também por colocar o Brasil como o maior produtor mundial de óleo essencial obtido de suas folhas.

A espécie *Corymbia citriodora* é uma árvore média a grande, ocasionalmente podendo atingir 50 m de altura e 1,2 m de DAP, com excelente forma do tronco, a folhagem é rala, na fase adulta suas folhas são alternadas, pecioladas, lanceoladas a estreito-lanceoladas, com as seguintes dimensões: comprimento de 8 a 16 cm e largura de 0,5 a 18 cm, verdes. Todas as folhas contêm um forte cheiro de citronela quando trituradas (BOLAND et al., 1994). Suas inflorescências são terminais com pedúnculos de 0,3 cm a 0,7 cm de comprimento e pedicelos de 0,1 cm a 0,6 cm de comprimento, seus frutos são pedicelados, ovóides, muitas vezes com verruga, com comprimento de 0,7 cm a 1,5 cm e de diâmetro de 0,7 cm a 1,1 cm, profundamente encobertas (BOLAND et al., 1994). A casca é lisa com superfície pulverulenta, a grã é variável, podendo ser direita, ondulada e revessa, textura fina a média. Sua madeira apresenta alta densidade (0,99 g/cm³), dura ao corte, podendo ser indicada para plantios visando usos múltiplos (BOLAND et al., 1994).

A espécie tolera uma ampla variação de solos, que vão dos podzólicos à areia quartzosa nos vales, sendo comumente encontrado em solos muito pobres, argilosos, preferindo algumas vezes subsolos bem drenados, ocorrendo principalmente em florestas abertas ou em matas de formação (BOLAND et al., 1994).

A identificação correta das espécies é fundamental para garantir a integridade das transações comerciais de madeiras e demais produtos vegetais retirados da floresta (MARTINS-DA-SILVA, 2002). A utilização apenas da nomenclatura vernacular, durante as transações comerciais de madeira acarreta conseqüências financeiras graves, pois espécies diferentes, com propriedades físicas e mecânicas, os dados tecnológicos, a secagem, trabalhabilidade, durabilidade, rendimento na serraria e o uso diferente da madeira, podem não fornecer a qualidade esperada do produto como um todo, causando, conseqüentemente a queda do preço durante a comercialização (MARTINS-DA-SILVA, 2002).

O conhecimento correto das espécies arbóreas é de grande importância para a garantia de uma melhoria na capacidade de atender aos requisitos necessários para a fabricação de um produto, ou ainda a combinação das características físicas, mecânicas e anatômicas de uma árvore que permite a melhor utilização da madeira para seu determinado uso, garantindo a sua qualidade.

A obtenção da nomenclatura científica e a correta identificação requerem uma metodologia específica que deve ser criteriosamente utilizada a fim de minimizar os erros, e para isso podem ser utilizados diferentes métodos de identificação, levando em consideração tais aspectos: aspectos botânicos, aspectos anatômicos, aspectos genéticos, aspectos químicos e os aspectos físicos.

Para a identificação da espécie, considerando os aspectos botânicos utiliza-se a sistemática botânica, onde é necessário ter conhecimentos sobre as folhas, flores, frutos do vegetal, por exemplo. Há poucos especialistas em sistemática da família que podem identificar as espécies utilizando os herbários, principalmente pesquisadores especializados em taxonomia, fato que dificulta tanto a conservação, quanto o crescimento desses acervos. Outro fato que também dificulta a utilização dessa técnica é que o êxito da identificação taxonômica depende, em grande parte da maneira como as amostras são coletadas, preparadas, transportadas até o local de estudo e de notações realizadas no campo (MARTINS-DA-SILVA, 2002).

A identificação através da anatomia da madeira considera-se os aspectos anatômicos, fazendo-se necessário o estudo das variadas células que compõem o lenho, bem como a sua organização, função e relação com a atividade biológica do vegetal (COSTA, 2001), podendo assim diferenciar as espécies e identificar corretamente a madeira, sendo um dos meios mais seguros para identificá-las, porém muitas vezes exige especialistas em anatomia, o que no Brasil são relativamente escassos.

Dentre os aspectos genéticos, conhecer totalmente o genoma do eucalipto tem demonstrado ser uma grande ferramenta eficaz para a identificação das espécies, porém essa tecnologia ainda é insipiente e dispendiosa (GONZÁLEZ, 2002).

O conhecimento da química das espécies também é uma ferramenta utilizada para a identificação, através da análise química, onde precisam-se conhecer os elementos químicos e as substâncias existentes nas espécies, apesar de que segundo Souza (2008) algumas classes de substâncias são utilizadas como marcadores quimiosistemáticos de um táxon botânico.

Em muitos casos a identificação botânica através de métodos usuais, muitas vezes esbarram em similaridades ou conflitos de observação, podendo chegar à melhor das hipóteses ao nível de gênero, assim o conhecimento do perfil químico das espécies vegetais se torna uma ferramenta interessante durante o processo de identificação.

Considerando os aspectos físicos, a utilização da técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN ^{13}C), tem sido testada com uma nova ferramenta para contribuir na identificação de madeiras, e assim, como no presente trabalho além da identificação correta da espécie *Corymbia citriodora*, verificar se a espécie estudada pertence ao gênero *Corymbia* ou ao gênero *Eucalyptus*.

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é sem dúvida uma das mais poderosas técnicas espectroscópicas nos estudos de estruturas e na dinâmica de moléculas orgânicas em solução e em estado sólido (KAISER, 2000). O método tem sido muito utilizado para elucidar substâncias orgânicas que ocorrem em plantas (HARBONE, 1994; GOTTLIEB & YOSHIDAS, 1989), principalmente utilizando técnicas experimentais avançadas em 2D (LAMBERT e MAZZOLA, 2003).

A RMN é um fenômeno pelo qual um núcleo absorve a radiação eletromagnética de uma frequência específica, na presença de um forte campo magnético. Pode ser observada em qualquer isótopo que contém o spin total $I > 0$. Dentre os números quânticos que caracterizam as propriedades dos átomos, o número quântico de spin descreve a propriedade de alguns núcleos de possuir momento angular. O número quântico de spin é expresso em múltiplos de

$\frac{1}{2}$, podendo ser + (positivo) ou - (negativo). Os isótopos mais utilizados são o hidrogênio (^1H), e o (^{13}C), visto que ambos apresentam spin ($I=\frac{1}{2}$) (CONALGO, 1996).

O fenômeno de RMN ocorre quando se coloca a amostra em um campo magnético B_0 e os spins nucleares passam a precessionar em torno da direção desse campo (Figura 1) com uma frequência angular ω (frequência de Larmor). A precessão é um movimento igual ao observado em um pião. Assim como o pião, o spin nuclear tem um movimento de rotação em torno do seu próprio eixo e um movimento de menor frequência em torno da direção do campo magnético, que é o movimento de precessão. A frequência de precessão dos núcleos é proporcional ao campo magnético B_0 e à razão giromagnética g ($\omega = gB_0$), onde g é uma constante para cada isótopo. A condição de ressonância ocorre quando se aplica uma frequência igual à frequência de precessão do núcleo, e por ressonância os spins absorvem energia (COLNAGO, 1996).

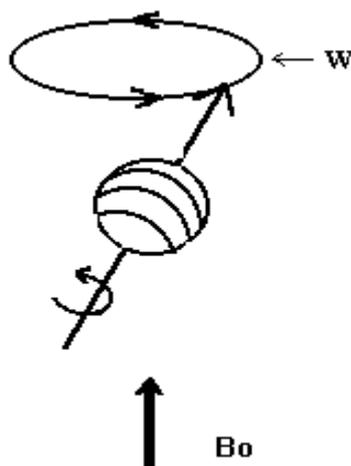


Figura 1. Diagrama do movimento de precessão do spin em torno do campo magnético B_0 .

De acordo com CIENFUEGOS (2000), a técnica da RMN, praticamente não apresenta desvantagens quando comparada com as técnicas tradicionais. As principais vantagens da RMN são: a preparação muito simples, é uma medição física, é fácil de operar, é rápida, é robusta, possui um software para análise, e podem ser utilizadas amostras das mais variadas formas e tamanhos.

O uso da RMN ^{13}C , aplicada rotineiramente para a verificação estrutural de substâncias da madeira, assim como as técnicas espectroscópicas avançadas 1D e 2D, trouxeram avanços significativos para a elucidação estrutural de substâncias orgânicas encontradas em plantas. As técnicas DEPT, APT, HMQC, HMBC e HSQC entre outras, por exemplo, fornecem valores interativos dos deslocamentos químicos dos carbonos das substâncias isoladas (HARBONE, 1994; GOTTLIEB & YOSSHIDAS, 1989).

A técnica de RMN de ^{13}C em solução pode contribuir para a identificação de madeiras, tendo como base à relativa proporção de carbonos em diferentes extratos e a determinação de deslocamentos químicos. Os dados de deslocamentos químicos de ^{13}C são importantes ferramentas em uma determinação estrutural (SANDERS et al. 1989; DEROME, 1987; BRAUM et al. 1996; SILVERSTEIN et al. 1995).

Infelizmente, sob o ponto de vista da determinação estrutural, a distribuição isotópica do carbono na natureza é de apenas 1,1% em ^{13}C (número quântico de spin, $I = 1/2$)

conferindo a RMN deste núcleo uma falta de sensibilidade intrínseca. A grande maioria dos átomos de carbono (98,9%) é constituída pelo isótopo magneticamente inerte, o ^{12}C ($I = 0$) e por isso não gera sinais de RMN (MACEDO JR., 2007).

A RMN de ^{13}C tem sido umas das técnicas de análises mais elucidadoras que existe atualmente. A utilização de espectros de extratos brutos é limitada e pouco usada como ferramenta para caracterizar madeira sob este ponto de vista. Entretanto, a imensa quantidade de absorções que representam todos os carbonos das substâncias pode significar uma forma de impressão digital da madeira. A relação do deslocamento químico dos carbonos e os seus tipos podem trazer informações mais do que a existência de diferentes substâncias e pode ser um retrato da composição como um todo, cujas características refletem a natureza do lenho e sua origem genética.

Os carbonos que situam em ambiente moleculares diferentes, e que são associados ou próximos a grupos funcionais possuem deslocamentos químicos distintos. Em quimiossistemática muitas substâncias que ocorrem em madeiras são usadas como marcadores quimiossistemáticos na identificação de táxons, adotando previsão associativa entre a ocorrência de substâncias diferentes, sua via metabólica e diversidade molecular em um mesmo táxon (GOTTLIEB 1982). Os deslocamentos químicos dos átomos de carbono são mais abrangentes nos extratos do que em uma única substância. Extratos de madeira elaborados com solventes orgânicos contém na maioria das vezes diversas substâncias que são representadas pelos seus átomos de carbono, portanto a diversidade de deslocamentos químicos tem sido considerada de uma forma globalizada independentemente da substância que pertence.

Na realidade a coleta de dados visa apenas informar sobre o deslocamento químico dos átomos de carbono, sem considerar suas características quanto à vizinhança e sua substituição, sendo gerado assim, um perfil espectral baseado no deslocamento químico para a espécie estudada.

De forma geral a RMN pode representar uma ferramenta capaz de fornecer o perfil do carbono molecular para uma espécie, sendo que os dados de deslocamento químicos do ^{13}C são importantes para a determinação estrutural (SANDERS et al., 1989). A técnica de RMN de ^{13}C em solução pode contribuir para a identificação de madeiras, tendo como base à relativa proporção de carbonos em diferentes extratos e a determinação de deslocamentos químicos, com o fornecimento do perfil dos carbonos moleculares de uma espécie, que dificilmente se repete integralmente em outras madeiras (espécies).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Identificar a madeira da espécie *Corymbia citriodora* (Hook) K. D. Hiil & L. A. S. Johnson através da técnica de RMN de ^{13}C .

2.2. Objetivo específico

Verificar se a espécie estudada apresenta sinais característicos do gênero *Eucalyptus* ou não, através da avaliação do perfil espectral de RMN de ^{13}C do extrato utilizado.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material de estudo

A espécie referente ao presente estudo é a *Corymbia citriodora*.

As características gerais e anatômicas do *Corymbia citriodora* são as seguintes: albúrneo e cerne são levemente a visivelmente distintos quanto à cor; albúrneo branco-palha levemente amarelado, estreito, variando de 2,0-3,0cm de espessura; cerne pardo-claro a pardo-claro-acizentado. Madeira sem brilho; grã direita; textura fina a média; moderadamente dura ao corte; cheiro e gosto indistintos. Parênquima axial visível apenas sob lente; paratraqueal vasicêntrico e aliforme de aletas curtas, de 2 a 5 células de largura, formando confluências curtas, oblíquas, radiais e tangenciais, e apotraqueal difuso esparso e eventualmente sub-agregado, tendendo a formar faixas de 1 a 3 células de espessura; seriado com 4 a 9 células por série; conteúdo: cristais romboidais em células subdivididas, com 2 a 15 cristais por série cristalífero. Poros/vasos notados a olho nu; seção ovalada a circular; solitários (47%) e múltiplos de 2 a 8 poros, predominando os múltiplos de 2 a 3 (34%); disposição radial e diagonal, menos freqüente em cachos; pouco numerosos (54%) e numerosos (46%), variando de 6-11-18 poros/mm²; pequenos (35%) e médios (65%), variando de 75-125-153µm; conteúdo obstruído por tilas. Elementos vasculares muito curtos (9%) a longos (36%), predominando os curtos (55%), variando de 238-462-719µm; apêndices ausentes ou presentes em uma ou ambas as extremidades, curtos a longos; placa de perfuração simples; pontuações intervasculares pequenas (75%) e médias (25%), variando 5-6-8µm, alternas, circulares a ovaladas, de abertura horizontal, circular a lenticular e guarneçada; pontuações radio-vasculares pequenas (5-6-8µm), arredondadas e eventualmente alongadas, simples, ocasionalmente com aréolas incompletas. Raios visíveis sob lente; espelhado dos raios pouco contrastado; homogêneos; unisseriados (27%), localmente bisseriados (46%) e bisseriados (37%); extremamente finos (18%) a finos (5%), predominando os muitos finos (77%), variando de 12-21-34µm; extremamente baixos (0,15-0,26-0,51mm), com 5-13-22 células de alturas; numerosos (24%) e muito numerosos (76%), variando de 8-13-18 raios/mm; conteúdo: substância tanífera. Fibras libriformes predominantes; fibrotraqueídes presentes junto aos elementos vasculares; extremante curtas (8%), muito curtas (41%) e curtas (51%), variando de 0,59-0,96-1,49mm; estreitas (11-16-24µm); lume com 2-4-9µm de largura; paredes muito espessas (87%) e espessas (13%), com variação de 3-6-9µm de espessura. Traqueídes vasicêntricas presentes. Canais axiais traumáticos presentes. Camadas de crescimento pouco distintas, quando presentes demarcadas por zonas fibrosas, caracterizadas por uma menor freqüência de poros.



Figura 2. *Corymbia citriodora*: Povoamento florestal (A); Madeira (B); Folhas (C); Mudas (D).

3.2. Coleta do material

A madeira utilizada foi proveniente do povoamento florestal da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro no município de Seropédica-RJ (Figura 3-A). Foram selecionadas 4 árvores da espécie *Corymbia citriodora* aleatoriamente, com idades aproximadas de 15 anos e saudáveis (Tabela 1). O material de estudo foi obtido em formato de disco com 5 cm de espessura e retirado na altura correspondente ao DAP (diâmetro a altura do peito, aproximadamente 1,30cm) (Figura 3-B).



Figura 3. Povoamento florestal de *Corymbia citriodora* da UFRRJ (A) e Discos retirados ao DAP das árvores escolhidas (B).



Figura 4. Discos da madeira da espécie *Corymbia citriodora*.

Tabela 1. Circunferência à altura do peito (CAP) em cm dos indivíduos da espécie *Corymbia citriodora*.

<i>Indivíduo</i>	<i>Posição do Disco</i>	<i>CAP(cm)</i>
1	DAP	106
2	DAP	95
3	DAP	104
4	DAP	95

3.3. Preparação das amostras

Nos discos obtidos de cada árvore, foram identificadas as regiões da casca, do alburno, da zona de transição e do cerne. Para a análise da madeira utilizou-se a região do cerne, considerada a região com maior conteúdo de extrativos, baixa quantidade de água e células parenquimáticas mortas (YANG et al., 2004), além de que, em trabalhos anteriores, ter sido verificado que os extratos (cicloexano) da região do cerne foram os mais significativos, por apresentarem um maior número de sinais de deslocamento químico (SOUZA, 2008). Da região do cerne de cada disco foram obtidos cavacos de madeira (3 cm de comprimento e 0,6 mm de espessura). Utilizando-se um moinho de facas do tipo Willey, os cavacos foram convertidos em serragem. O material empregado nas análises químicas foi aquele que passou pela peneira número 16 internacional (malha 40 ASTM) e o que ficou retido na peneira número 24 internacional (malha 60ASTM). (Figura 3- A, B e C).

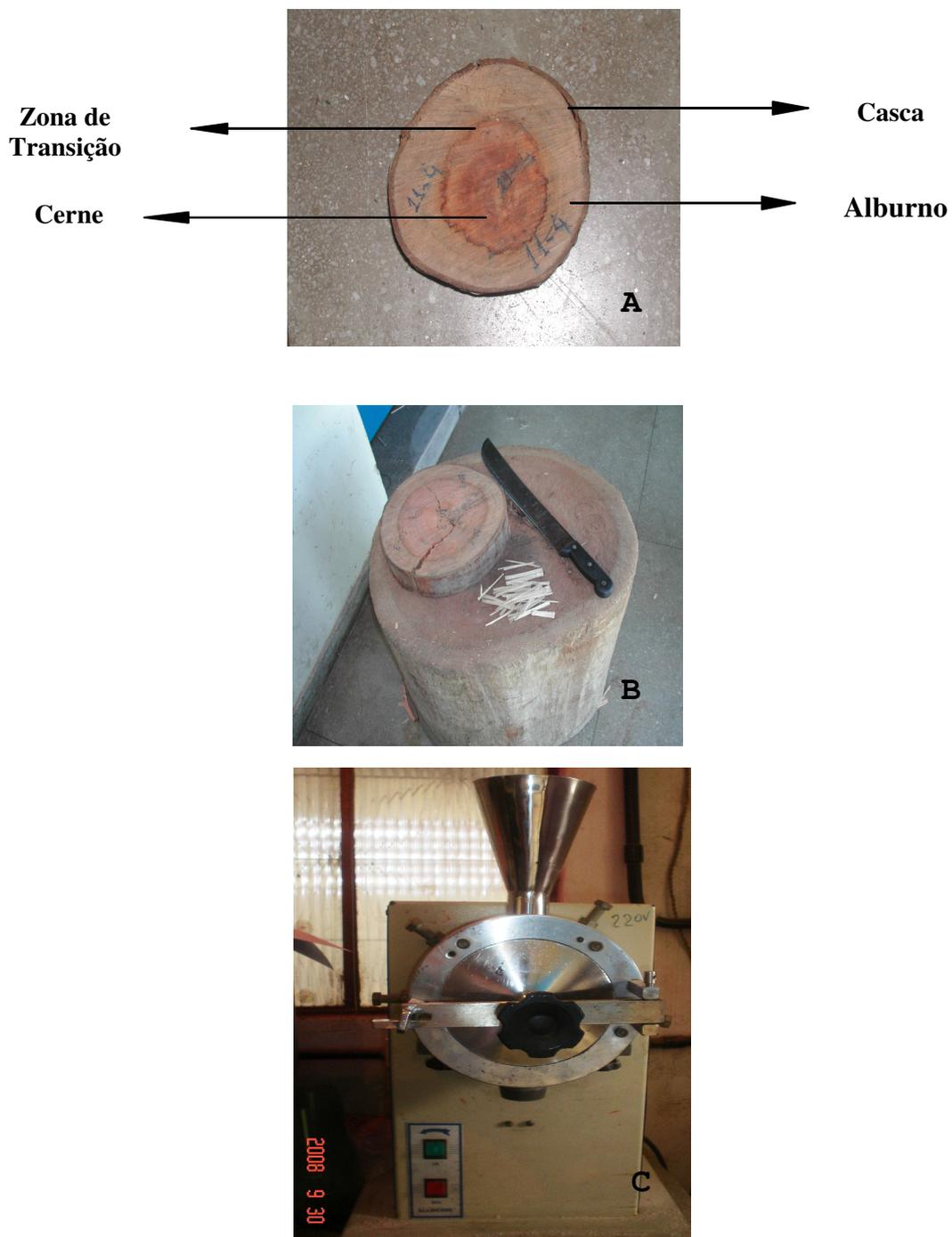


Figura 5. Material e aparelhos utilizados para a preparação das amostras: Disco utilizado para a obtenção das amostras com a identificação das regiões da casca, do alburno, da zona de transição e do cerne (A); Facão utilizado para a obtenção dos cavacos de madeira (B); Aparelho Moinho de facas do tipo Willey(C).

3.4. Obtenção dos extratos

Na extração, empregou-se o aparelho de soxhlet (Figura 6-A), utilizando-se 16g de madeira moída seca ao ar livre e homogeneizada. O material foi acondicionado em um cartucho confeccionado com papel filtro e colocado dentro do tubo de extração. O solvente utilizado foi o cicloexano e este foi colocado em um balão de 1000 ml. O tempo de extração foi de 48 horas ininterruptas. Logo após esse período, o balão de vidro contendo o material solúvel (extrato), foi concentrado em um rotavapor (Figura 6-B). Os concentrados foram transferidos para um recipiente até a completa evaporação do solvente em temperatura ambiente (Figura 7).

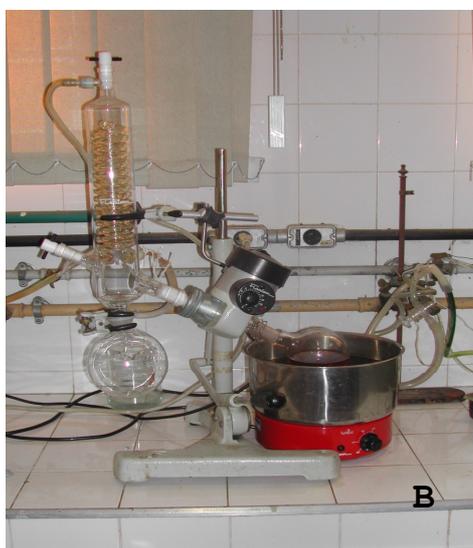


Figura 6. Aparelhos utilizados na extração: Soxhlet (A); Roravapor (B)



Figura 7. Recipientes com os extratos.

3.5. RMN de ^{13}C

Os espectros dos extratos cicloexano foram obtidos em um espectrômetro VARIAN Mercury plus (300 MHz para ^1H , 75,46 MHz para ^{13}C) (Figura 6) utilizando a sonda de 5 mm de diâmetro interno, à temperatura ambiente e pulso de 45° . Os deslocamentos químicos (ppm) foram referenciados no RMN ^{13}C ao CDCl_3 (77,0 ppm) e CD_3OD (49,0 ppm), respectivamente.

A obtenção dos espectros foi realizada no Centro de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da UnB.



Figura 8. Espectrômetro da marca VARIAN Mercury plus utilizada para a obtenção dos espectros.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foi avaliado o perfil espectral de RMN ^{13}C do extrato (cicloexano), visto que segundo Souza (2008) este extrato apresenta: baixa complexidade, fácil obtenção dos espectros, é solúvel em Clorofórmio Deuterado e possui tempo de obtenção dos espectros menor em relação a outros extratos polares (acetato de etila e metanol).

Não foi feita a atribuição dos carbonos quanto ao tipo, por considerar que os espectros apresentaram grande complexidade que muitas vezes impede uma atribuição correta.

A análise do perfil espectral foi feita através da observação dos sinais de deslocamentos químicos e da intensidade dos picos.

Foram encontrados sinais semelhantes nos quatro indivíduos da espécie estudada, o *Corymbia citriodora*, onde foi retirada uma média desses valores de deslocamento químico (Tabela 2), assim, comparou-se os valores de deslocamento químico do espécime amostrado com os valores encontrados por Souza (2008) para as espécies *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus pellita*, que estão armazenados em um banco de dados para identificação das espécies de *Eucalyptus* (Tabela 3, 4, 5).

Pode-se verificar que nenhum sinal de deslocamento químico que caracteriza o gênero *Eucalyptus* foi encontrado no espécime estudado, confirmando que a espécie amostrada não pertence ao gênero *Eucalyptus*, e sim ao gênero *Corymbia*, como pode ser observado na Tabela de Banco de dados com os deslocamentos químicos médios dos carbonos dos extratos cicloexânicos da região do cerne para as madeiras das espécies de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus pellita* e *Corymbia citriodora* (Tabela 6), onde os sinais de deslocamento químico com a cor vermelha correspondem a sinais característicos para o gênero *Eucalyptus*, comumente encontrados nos indivíduos pertencentes ao gênero, os sinais com a cor preta correspondem a sinais característicos específicos para a espécie *Eucalyptus grandis*, sinais com a cor verde correspondem a sinais característicos específicos para a espécie *Eucalyptus urophylla*, sinais com a cor azul correspondem aos sinais característicos específicos *Eucalyptus pellita*, sinais com a cor rosa correspondem aos sinais característicos específicos para a espécie *Corymbia citriodora*, também há sinais com cores amarelo escuro, azul escuro, verde claro, lilás, cinza e marrom, que correspondem a sinais semelhantes encontrados para as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus pellita*, *Eucalyptus grandis* e *Corymbia citriodora*, *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus pellita*, *Eucalyptus pellita* e *Corymbia citriodora*, e *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus pellita* e *Corymbia citriodora* respectivamente, e no diagrama de comparação entre as médias de deslocamentos químicos das espécies *E. pellita*, *E. grandis*, *E. urophylla*, *C. Citriodora* (Figura 9).

Além disso, foram encontrados sinais específicos e característicos para a espécie estudada.(Tabela 7).

Tabela 2. Deslocamentos químicos em ppm dos carbonos dos extratos cicloexânicos da região do cerne para as madeiras da espécie *Corymbia Citriodora*.

<i>Corymbia citriodora</i> – Cerne							
Nº do sinal	Indivíduo 1	Indivíduo 2	Indivíduo 3	Indivíduo 4	Média	Máxima	Mínima
1	29,65	29,66	29,67	29,68	29,67	29,68	29,65
2	39,63	39,65	39,67	39,69	39,66	39,69	38,63
3	43,31	43,32	43,35	43,39	43,32	43,39	43,31
4	45,71	45,72	45,73	45,78	45,73	45,78	45,71
5	46,01	46,02	48,05	46,07	46,04	46,07	46,01
6	46,83	46,84	46,87	46,88	46,86	46,88	46,83
7	47,05	47,06	47,09	47,05	47,06	47,09	47,05
8	47,82	47,82	47,84	47,84	47,83	47,84	47,82
9	48,74	48,76	48,71	48,75	48,76	48,76	48,71
10	49,32	49,33	49,35	49,39	49,35	49,39	49,32
11	49,93	49,93	49,94	49,98	49,94	49,98	49,93
12	52,15	52,10	52,12	52,15	52,13	52,15	52,10
13	55,91	55,90	55,92	55,95	55,92	55,95	55,90
14	76,58	76,58	76,57	76,57	76,58	76,58	76,57
15	77,00	77,00	77,00	77,00	77,00	77,00	77,00
16	77,43	77,43	77,42	77,42	77,43	77,43	77,42
17	105,96	105,95	105,94	105,93	105,94	105,96	105,93
18	127,90	127,92	127,95	127,98	127,94	127,98	127,90
19	133,22	133,24	133,25	133,29	133,25	133,29	133,22

Tabela 3. Deslocamentos químicos em ppm dos carbonos dos extratos cicloexânicos da região do cerne para as madeiras da espécie *Eucalyptus grandis*.

<i>Eucalyptus grandis</i> - Cerne							
Nº do sinal	Indivíduo 1	Indivíduo 2	Indivíduo 3	Indivíduo 4	Média	Máxima	Mínima
1	11,84	11,80	11,83	11,81	11,82	11,84	11,80
2	11,96	11,93	11,95	11,94	11,94	11,96	11,93
3	14,13	14,08	14,09	14,09	14,10	14,13	14,08
4	18,76	18,73	18,75	18,74	18,74	18,76	18,73
5	19,00	18,98	19,01	18,99	18,99	19,98	19,00
6	19,38	19,34	19,37	19,36	19,36	19,38	19,34
7	19,81	19,78	19,79	19,78	19,79	19,81	19,78
8	21,05	21,02	21,06	21,03	21,04	21,06	21,02
9	22,69	22,65	22,68	22,66	22,67	22,69	22,65
10	23,02	23,00	23,04	23,00	23,01	23,04	23,00
11	24,28	24,25	24,28	24,26	24,27	24,28	24,25
12	24,70	24,69	24,70	24,68	24,69	24,70	24,68
13	25,99	25,58	26,03	25,98	25,90	26,03	25,98
14	27,18	27,15	27,17	27,16	27,17	27,18	27,15
15	28,24	28,20	28,23	28,21	28,22	28,24	28,20
16	30,34	30,30	30,33	30,31	30,32	30,32	30,30
17	31,56	31,49	31,57	31,54	31,54	31,57	31,49
18	31,91	31,87	31,90	31,89	31,89	31,91	31,87
19	33,88	33,86	33,91	33,87	33,88	33,91	33,86
20	36,13	36,10	36,12	36,11	36,12	36,13	36,10
21	38,13	38,09	38,12	38,10	38,11	38,13	38,09
22	39,73	39,71	39,74	39,72	39,72	39,74	39,71
23	42,28	42,26	42,29	42,26	42,27	42,29	42,26
24	45,76	45,76	45,80	45,77	45,77	45,80	45,76
25	50,06	50,06	50,10	50,07	50,07	50,10	50,06
26	55,98	55,98	56,02	55,99	55,99	56,02	55,98
27	56,70	56,70	56,74	56,71	56,71	56,74	56,70
28	71,81	71,80	71,83	71,81	71,81	71,83	71,80
29	109,25	109,28	109,29	109,28	109,27	109,29	109,25
30	114,67	114,70	114,69	114,69	114,69	114,70	114,67
31	115,55	115,55	115,57	115,57	115,56	115,57	115,55
32	121,72	121,71	121,71	121,71	121,71	121,72	121,71
33	122,55	122,58	122,57	122,58	122,57	122,58	122,55
34	123,02	123,01	123,03	123,03	123,02	123,03	123,01
35	127,87	127,86	127,88	127,88	127,87	127,88	127,86
36	128,79	128,76	128,78	128,78	128,78	128,79	128,76
37	130,87	130,87	130,87	130,88	130,87	130,88	130,87
38	140,66	140,66	140,68	140,67	140,67	140,68	140,66

Tabela 4. Deslocamentos químicos em ppm dos carbonos dos extratos cicloexânicos da região do cerne para as madeiras da espécie *Eucalyptus urophylla*.

<i>Eucalyptus urophylla</i> – Cerne							
Nº do sinal	Indivíduo 1	Indivíduo 2	Indivíduo 3	Indivíduo 4	Média	Máxima	Mínima
1	11,83	11,83	11,82	11,80	11,82	11,83	11,80
2	11,95	11,95	11,95	11,93	11,94	11,95	11,93
3	14,09	14,11	14,10	14,08	14,10	14,11	14,08
4	15,13	15,19	15,14	15,11	15,14	15,19	15,11
5	18,75	18,75	18,74	18,72	18,74	18,75	18,72
6	19,00	18,99	18,99	18,98	18,99	19,00	18,98
7	19,79	19,80	19,80	19,78	19,79	19,80	19,78
8	22,67	22,68	22,67	22,65	22,67	22,68	22,65
9	23,03	23,02	23,00	22,99	23,01	23,03	22,99
10	23,71	23,70	23,69	23,67	23,69	23,71	23,67
11	24,28	24,28	24,26	24,25	24,26	24,28	24,25
12	24,70	24,70	24,28	24,69	24,69	24,70	24,68
13	26,03	26,00	25,98	25,97	25,99	26,03	25,97
14	27,17	27,17	27,16	27,14	27,16	27,17	27,14
15	27,98	28,08	27,93	27,93	27,98	28,08	27,93
16	28,22	28,23	28,22	28,20	28,21	28,23	28,20
17	28,75	28,74	28,73	28,72	28,73	28,75	28,72
18	30,33	30,32	30,30	30,30	30,31	30,33	30,30
19	31,90	31,90	31,89	31,87	31,89	31,90	31,87
20	34,78	34,72	34,76	34,75	34,75	34,78	34,72
21	36,12	36,12	36,11	36,09	36,11	36,12	36,09
22	38,70	38,68	38,66	38,66	38,67	38,70	38,66
23	39,74	39,68	39,71	39,66	39,70	39,74	39,66
24	42,29	42,28	42,26	42,25	42,27	42,29	42,25
25	45,80	45,78	45,77	45,76	45,78	45,80	45,76
26	68,14	68,13	68,12	68,11	68,12	68,14	68,11
27	109,27	109,25	109,23	109,27	109,24	109,27	109,23
28	114,69	114,68	114,67	114,70	114,69	114,70	114,67
29	123,02	123,03	123,02	123,00	123,02	123,03	123,00
30	128,78	128,78	128,77	128,76	128,77	128,78	128,76
31	130,03	130,05	130,03	130,00	130,03	130,05	130,00
32	130,86	130,87	130,87	130,85	130,86	130,87	130,85

Tabela 5. Deslocamentos químicos em ppm dos carbonos dos extratos cicloexânicos da região do cerne para as madeiras da espécie *Eucalyptus pellita*.

<i>Eucalyptus pellita</i> – Cerne							
Nº do sinal	Indivíduo 1	Indivíduo 2	Indivíduo 3	Indivíduo 4	Média	Máxima	Mínima
1	11,83	11,83	11,83	11,83	11,83	11,83	11,83
2	11,94	11,94	11,95	11,95	11,95	11,95	11,94
3	14,10	14,10	14,10	14,11	14,10	14,11	14,10
4	19,00	19,00	19,00	19,01	19,01	19,01	19,00
5	22,67	22,67	22,67	22,68	22,68	22,68	22,67
6	23,02	23,02	23,02	23,03	23,02	23,02	23,02
7	24,69	24,68	24,69	24,70	24,70	24,70	24,68
8	26,01	26,01	26,01	26,02	26,01	26,02	26,01
9	27,17	27,17	27,17	27,18	27,18	27,18	27,17
10	28,23	28,23	28,23	28,23	28,23	28,23	28,23
11	29,14	29,14	29,14	29,14	29,14	29,14	29,14
12	29,34	29,34	29,33	29,34	29,34	29,34	29,33
13	29,70	29,69	29,68	29,68	29,70	29,70	29,68
14	31,90	31,90	31,90	31,90	31,90	31,90	31,90
15	36,12	36,12	36,12	36,12	36,12	36,12	36,12
16	50,09	50,09	50,08	50,10	50,10	50,10	50,08
17	56,73	56,73	56,72	56,74	56,73	56,74	56,72
18	64,61	64,61	64,62	64,62	64,62	64,62	64,61
19	71,81	71,80	71,81	71,82	71,81	71,82	71,80
20	76,57	76,52	76,57	76,57	76,57	76,57	76,52
21	77,42	77,42	77,42	77,42	77,42	77,42	77,42
22	109,28	109,27	109,26	109,26	109,27	109,28	109,26
23	121,71	121,70	121,71	121,71	121,71	121,71	121,70
24	122,58	122,56	122,57	122,56	122,57	122,58	122,56
25	123,04	123,02	123,03	123,03	123,03	123,04	123,02
26	127,89	127,88	127,88	127,88	127,88	127,89	127,88
27	130,04	130,02	130,03	130,00	130,03	130,04	130,00
28	130,19	130,18	130,18	130,18	130,19	130,19	130,18
29	139,68	139,66	139,67	139,67	139,67	139,68	139,66
30	144,66	144,64	144,64	144,64	144,65	144,66	144,64

Tabela 6. Banco de dados com os deslocamentos químicos médios dos carbonos dos extratos cicloexânicos da região do cerne para as madeiras das espécies de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus pellita* e *Corymbia citriodora*.

Nº do sinal nos espectros	<i>E. grandis</i>	<i>E. urophylla</i>	<i>E. pellita</i>	<i>C. citriodora</i>	Cores que representam cada espécie
1	11,82	11,82	11,83	29,67	Vermelho: gênero <i>Eucalyptus</i>
2	11,94	11,94	11,95	39,66	Preto: <i>E. grandis</i>
3	14,10	14,10	14,10	43,32	Verde: <i>E. urophylla</i>
4	18,74	15,14	19,01	45,73	Azul: <i>E. pellita</i>
5	18,99	18,74	22,68	46,04	Amarelo escuro: <i>E. grandis</i> e <i>E. urophylla</i>
6	19,36	18,99	23,02	46,86	Azul escuro: <i>E. grandis</i> e <i>E. pellita</i>
7	19,79	19,79	24,70	47,06	Verde claro: <i>E. grandis</i> e <i>C. Citriodora</i>
8	21,04	22,67	26,01	47,83	Lilás: <i>E. urophylla</i> e <i>E. pellita</i>
9	22,67	23,01	27,18	48,76	Cinza: <i>E. pellita</i> e <i>C. citriodora</i>
10	23,01	23,69	28,23	49,35	Marrom: <i>E. grandis</i> , <i>E. urophylla</i> e <i>C. citriodora</i>
11	24,27	24,26	29,14	49,94	Rosa: <i>Corymbia citriodora</i>
12	24,69	24,69	29,34	52,13	
13	25,90	25,99	29,70	55,92	
14	27,17	27,16	31,90	76,58	
15	28,22	27,98	36,12	77,00	
16	30,32	28,21	50,10	77,43	
17	31,54	28,73	56,73	105,94	
18	31,89	30,31	64,62	127,94	
19	33,88	31,89	71,81	133,25	
20	36,12	34,75	76,57		
21	38,11	36,11	77,42		
22	39,72	38,67	109,27		
23	42,27	39,7	121,71		
24	45,77	42,27	122,57		
25	50,07	45,78	123,03		
26	55,99	68,12	127,88		
27	56,71	109,24	130,03		
28	71,81	114,69	130,19		
29	109,27	123,02	139,67		
30	114,69	128,77	144,65		
31	115,56	130,03			
32	121,71	130,86			
33	122,57				
34	123,02				
35	127,87				
36	128,78				
37	130,87				
38	140,67				

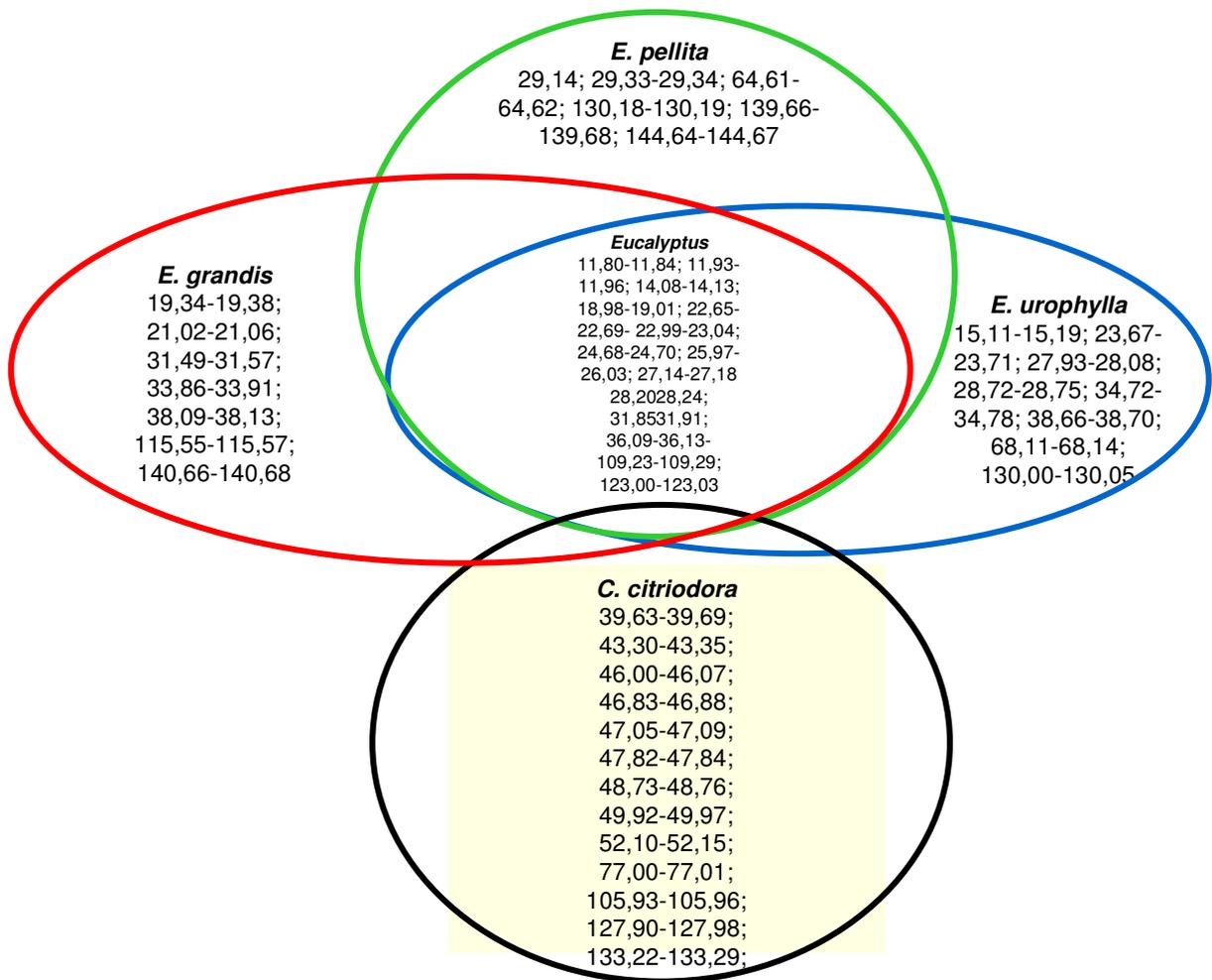


Figura 9. Diagrama de comparação entre as médias de deslocamentos químicos das espécies *E. pellita*, *E. grandis*, *E. urophylla*, *C. citriodora*.

Tabela 7. Faixa de valores de Deslocamentos químicos específicos do gênero *Eucalyptus* determinados a partir de outras espécies e valores de deslocamentos químicos da espécie *Corymbia citriodora*.

Valores de deslocamento Químicos (ppm)	
Gênero <i>Eucalyptus</i>	Espécie <i>Corymbia citriodora</i>
11,80-11,84	-
11,93-11,96	-
14,08-14,13	-
18,97-19,01	-
22,65-22,69	-
22,99-23,04	-
24,68-24,70	-
25,90-26,03	-
27,14-27,18	-
28,20-28,24	-
31,85-31,91	-
36,09-36,13	-
42,25-42,29	-
-	43,30-43,39
45,76-45,80	-
-	46,01-46,07
-	46,83-46,88
-	47,04-47,09
-	47,82-47,84
-	48,71-48,79
-	49,31-49,39
-	49,93-49,98
-	52,10-52,17
-	55,90-55,95
-	76,57-76,58
-	77,00-77,01
-	77,42-77,43
-	105,93-105,96
109,27	-
123,00-123,03	-
-	127,90-127,98
-	133,22-133,29

5. CONCLUSÕES

- Os resultados encontrados permitiram verificar que a RMN de ^{13}C poderá constituir uma ferramenta auxiliar para os métodos de identificação de madeiras, tendo em vista que foram encontrados sinais característicos específicos para a espécie analisada, *Corymbia citriodora*, demonstrando a não necessidade de isolamento e identificação de substâncias do extrato cicloexano.
- Pode-se confirmar que a espécie *Corymbia citriodora* pertence ao gênero *Corymbia*.
- A utilização do extrato cicloexano apresentou baixa complexidade, a obtenção dos espectros foi mais fácil, é solúvel em Clorofórmio Deuterado e o tempo de obtenção dos espectros também foi menor.
- A utilização do cerne realmente demonstrou ser mais eficiente para a análise dos espectros, pois esses foram mais significativos, apresentando um maior número de sinais de deslocamento químico.
- A espécie utilizada demonstrou ser adequada para a utilização da técnica de RMN.
- A técnica de RMN de ^{13}C foi eficiente para identificar a espécie da madeira amostrada.
- Todos os sinais de deslocamentos químicos obtidos para a espécie estudada irão contribuir para criação do programa de identificação de madeiras, o SisMIME.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Com os valores dos sinais de RMN de ^{13}C amostrados para a espécie estudada, pretende-se contribuir com a criação de um programa de identificação, chamado SisMIME (Sistema Molecular de Identificação de Madeiras de Eucalyptus), que poderá funcionar como ferramenta adicional para a identificação de madeiras de forma precisa e rápida, pois os valores serão armazenados em um banco de dados.

O SisMIME é um programa que está sendo criado por um grupo de pesquisa do Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (Figura 10).

Nesse programa, a identificação de espécies será através dos seus valores de deslocamentos químicos registrados pela RMN de ^{13}C , onde qualquer pessoa que tiver dúvidas sobre alguma espécie poderá digitar os sinais de deslocamentos químicos encontrados nos espectros que, rapidamente, o programa irá identificar a espécie com deslocamentos químicos semelhantes (Figura 11).

Espera-se desenvolver uma técnica que gere os espectros diretamente da própria madeira e não mais da extração química, agilizando todo o processo de obtenção dos sinais de deslocamento químico.

Futuramente, este programa poderá auxiliar diversos setores a identificar a madeira de forma rápida, podendo contribuir, inclusive, com a fiscalização da comercialização de madeiras.



Figura 10. Tela principal do SisMIME (Sistema Molecular de Identificação de Madeiras de *Eucalyptus*)

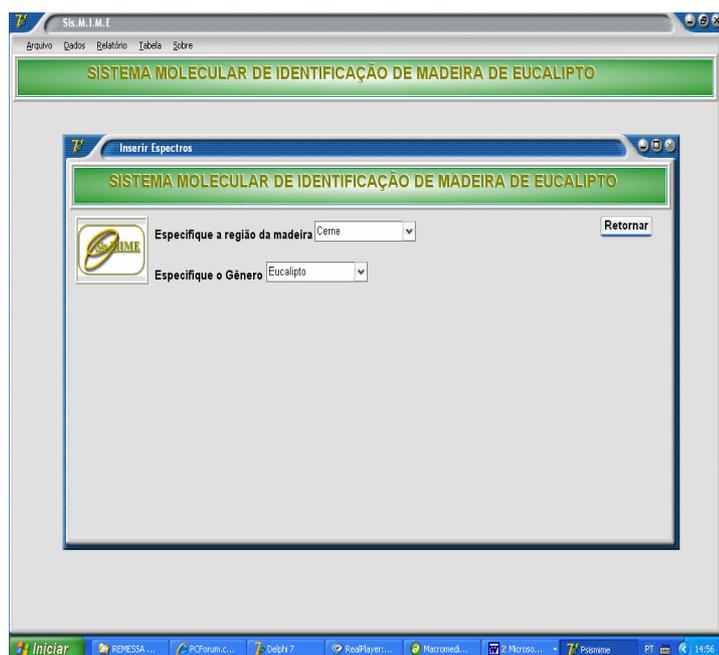


Figura 11. Tela para cadastro dos espectros

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, E. N. **O eucalipto**. São Paulo: Chácaras e Quintais, 1939. 122p.
- ANDRADE, E. N. **O eucalipto**. 2ª edição Impresso nas oficinas tipográficas da Companhia Paulista de Estradas de Ferro, 667p. São Paulo, 1961.
- ANGELI, A. **Indicações para escolha de espécies de Eucalyptus**. Revista da Madeira, ano 16, n.95, p.78-80, 2006.
- BOLAND, D. J.; BROOKER, M. H.; CHIPPENDALE, G. M. et al. **Forest trees of Australia**. 4. ed. Meubourne: CSIRO, 1994. 703p.
- BRAUM, S.; KALINOWKI, H. O.; BERGER, S. 100 and More Basic NMR Experiments. **VCH Publishers**, New York, p. 237-239, 1996.
- CIENFUEGOS, F. **Análise instrumental/** Freddy Cienfuegos, Delmo Vaitsman. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 606 p.
- CONALGO, L. A. **Análise do teor de óleo em sementes por RMN**. São Carlos, São-Paulo: EMBRAPA, 1996. 14 p (Circular técnica embrapa, 3).
- COSTA, A. **Coletâneas de Anatomia da Madeira**, 2001. 42p.
- DEROME, A. E. **Modern NMR Techniques for Chemistry Research**; Oxford: Pergamon; 1987. 280 p.
- FERREIRA, S.; LIMA, J. T.; ROSADO, S. C.S.; TRUGILHO, P.F. **Influência de métodos de desdobro tangenciais no rendimento e na qualidade da madeira de clones de Eucalyptus sp**. Revista Cerne, Lavras, v.10, n.1, p.10-21, 2004.
- GONZÁLEZ, E. R. **Transformação Genética de Eucalyptus grandis e do Híbrido E. grandis × E. urophylla via agrobacterium**. 2002. 93f. Tese (Doutorado em Genética) - Escola Superior de Agricultura, Luiz de Queiroz, São Paulo.
- GOTTLIEB, O. R. **Micromolecular Evolution, Systematics and Ecology**. Berlin: Springer Verlag, 1982. p. 170 .
- GOTTLIEB, O. R.; YOSHIDA, M. Natural Products of Woody Plants. In: ROWE, J. W. **Chemicals Extraneous to the lignocellulosic Cell Wall**. Berlin: Springer Verlag, 1989. p. 439-511.
- GURGEL, O. A.; CORSINE, C. A.. **Caracteres silviculturais do Eucalyptus citriodora**. Brasil Florestal, v.4, p. 14, 1973.
- HARBONE, J. B. **The flavonoids advances in research since 1986**. London: Chapman & Hall, 1994. 611 p.

HILL, K. D.; JOHNSON, L. A. S. **Systematic studies in eucalyptus**. 7. A revision of the bloodwoods genus *Corymbia* (Myrtaceae). *Telopea*, V.6. p.173-505, 1995.

KAISER, C. R. RMN 2D: **Detecção inversa e gradiente de campo na determinação estrutural de compostos orgânicos**. *Química Nova*. Rio de Janeiro, v.23, n.1, p. 231-236, 2000.

LAMBERT, J. B.; MAZZOLA, E. P. **Nuclear magnetic resonance spectroscopy: an introduction to principles, applications, and experimental methods**. Upper Saddle River: Pearson, 2003. 357p.

MACEDO JR., F. C. de. **Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C no estudo de rotas biossintéticas de produtos naturais**. *Quím. Nova*, v. 30, n. 1, p. 116-124, 2007.

MARTINS-DA-SILVA, R. C. V.. **Coleta e Identificação de Espécimes Botânicos**. Embrapa Amazônia Oriental, Doc 143, Belém. 40 p. 2002.

OLIVEIRA, J. T. S.; HELLMEISTER, J. C.; SIMÕES, J. W.; FILHO, T. M. **Caracterização da madeira de sete espécies de eucaliptos para a construção civil: 1- avaliações dendrométricas das árvores**. *Scientia Forestalis*, Piracicaba-SP, n. 56, p. 113-124, 1999.

PRYOR, L.D. **Aspectos da cultura do eucalipto no Brasil**. IPEF. n.2/3, p.53-59, 1971.

RIZZINI, C. T. **Árvores e madeiras úteis do Brasil: manual de dendrologia**. 2. ed. São Paulo: Edgard Brücher, 1981. 294 p.

SANDERS, J. K. M.; CONSTABLE, E. C.; HUNTER, B. K. **Modern NMR Spectroscopy**. Oxford, New York, 1989. 309 p.

SANDERS, J. K. M.; J. D. MERSH: Nuclear magnetic double resonance: The use of difference spectroscopy. **Prog. Nucl. Magn. Res. Spectr.** v. 15, p. 353-400, 1983.

SCARPINELA, G. D. **Reflorestamento no Brasil e o Protocolo de Quioto**. 2002. Dissertação (Mestrado em Energia), Universidade de São Paulo, São Paulo.182 p.

SILVA, J.C. **Caracterização da madeira de *Eucalyptus grandis* hill ex. maiden, de diferentes idades, visando a sua utilização na indústria moveleira**. 2002. 160f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. Wiley & Sons; New York, 1995. 496 p.

SOUZA, N. D. **Identificação de Madeiras de clones de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla* e do híbrido *Eucalyptus urograndis* por RMN ^{13}C** . 2008. Dissertação (Mestrado

em Ciências Ambientais e Florestais), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 199p.

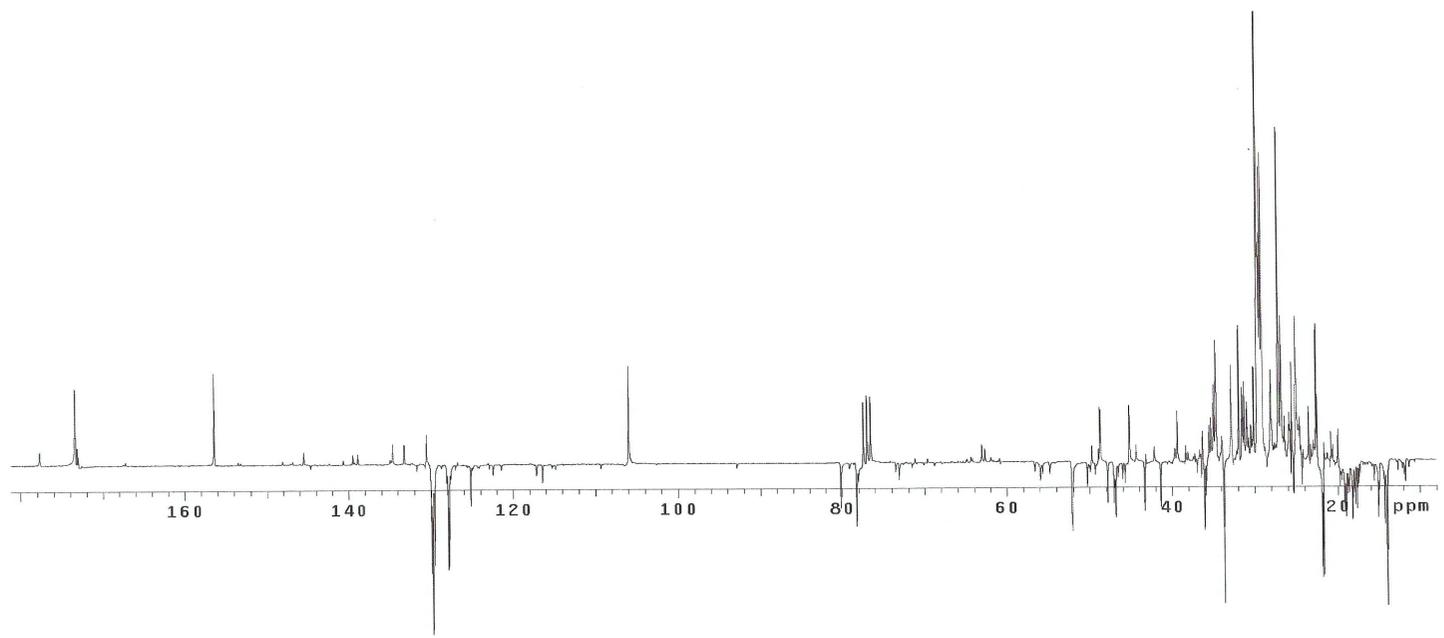
TOMAZELLO FILHO, M. **Estrutura anatômica da madeira de oito espécies de eucalipto cultivadas no Brasil**. ESALQ/USP, Piracicaba, DEPARTAMENTO DE SILVICULTURA, n. 29, p. 25-36. 1985 .

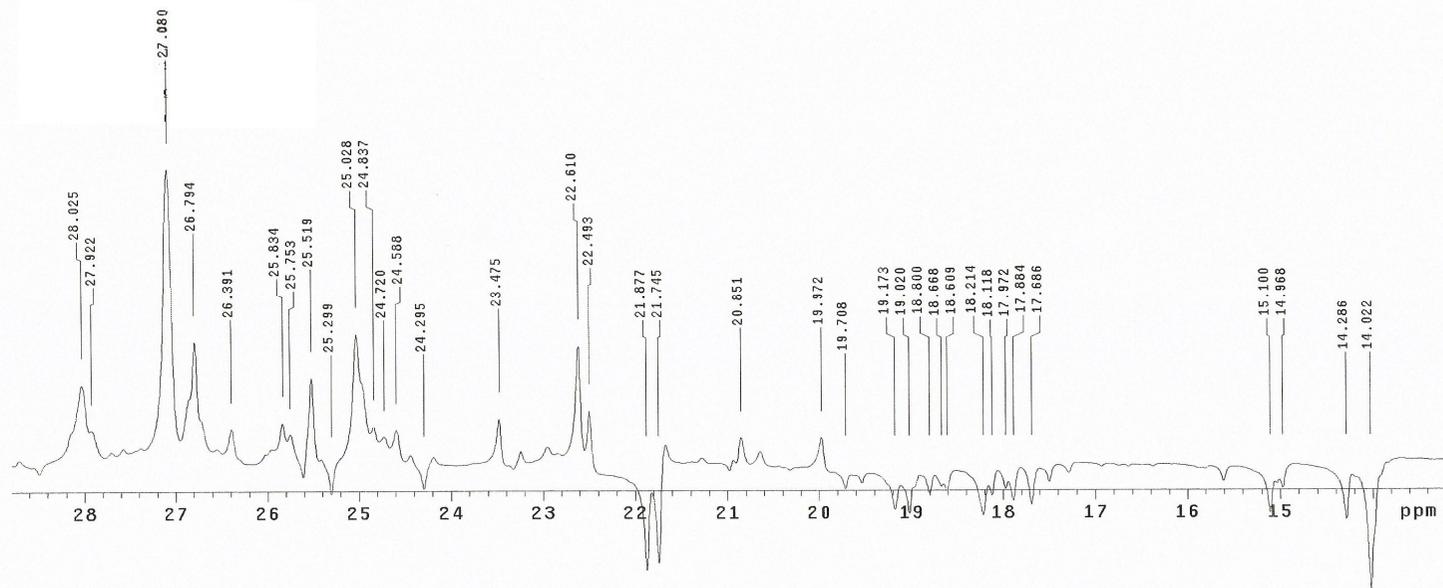
VALENÇA, A.C.V.; PAMPLONA, L.M.P.; SOUTO, S.W. **Os novos desafios para a indústria moveleira no Brasil**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n.15, p.83-96, 2002.

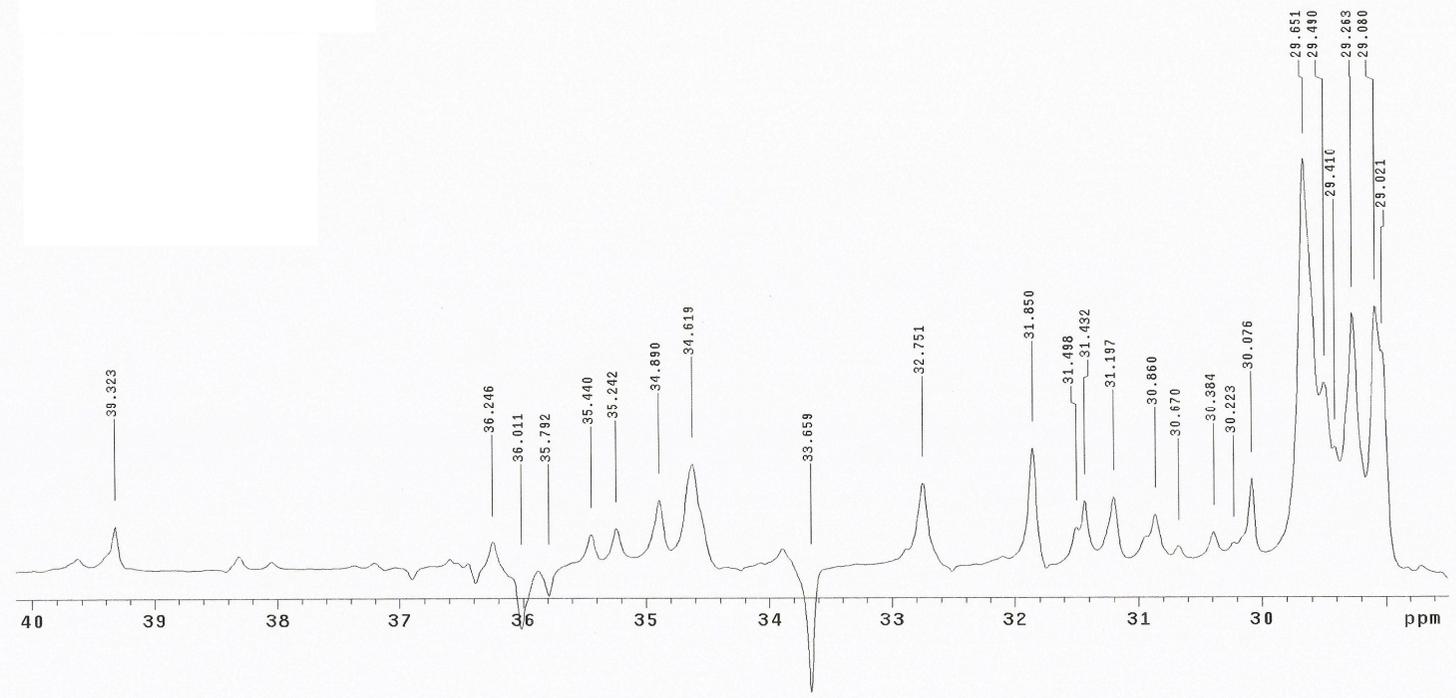
YANG, J.; KAMDEM, D.P.; KEAATHLEY, D. E.; HWAM, K. Seasonal changes in gene expression at the sapwood–heartwood transition zone of black locust (*Robinia pseudoacacia*) revealed by DNA microarray analysis. **Tree Physiology**. Heron Publishing—Victoria, Canada, v. 24, p. 461-474, 2004.

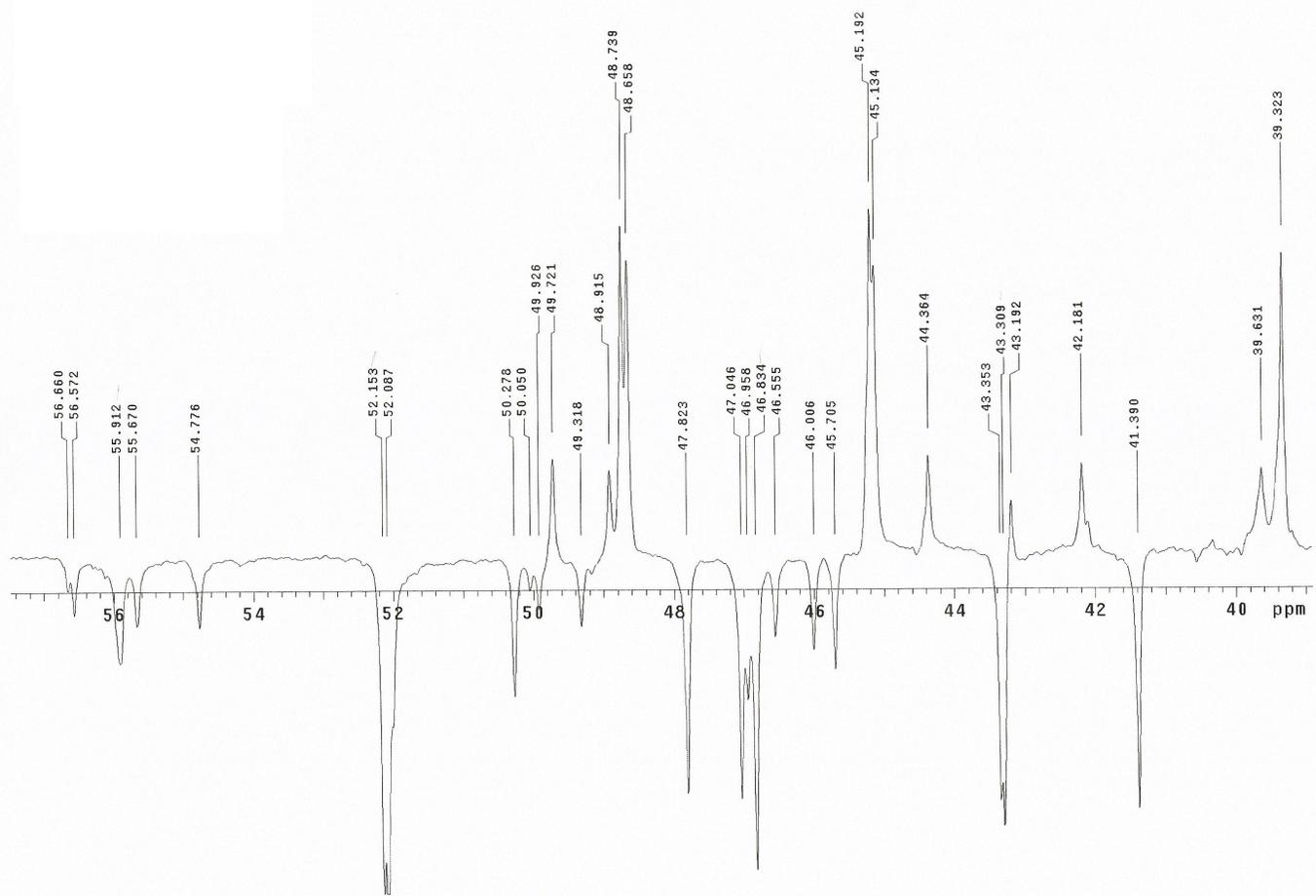
ANEXOS

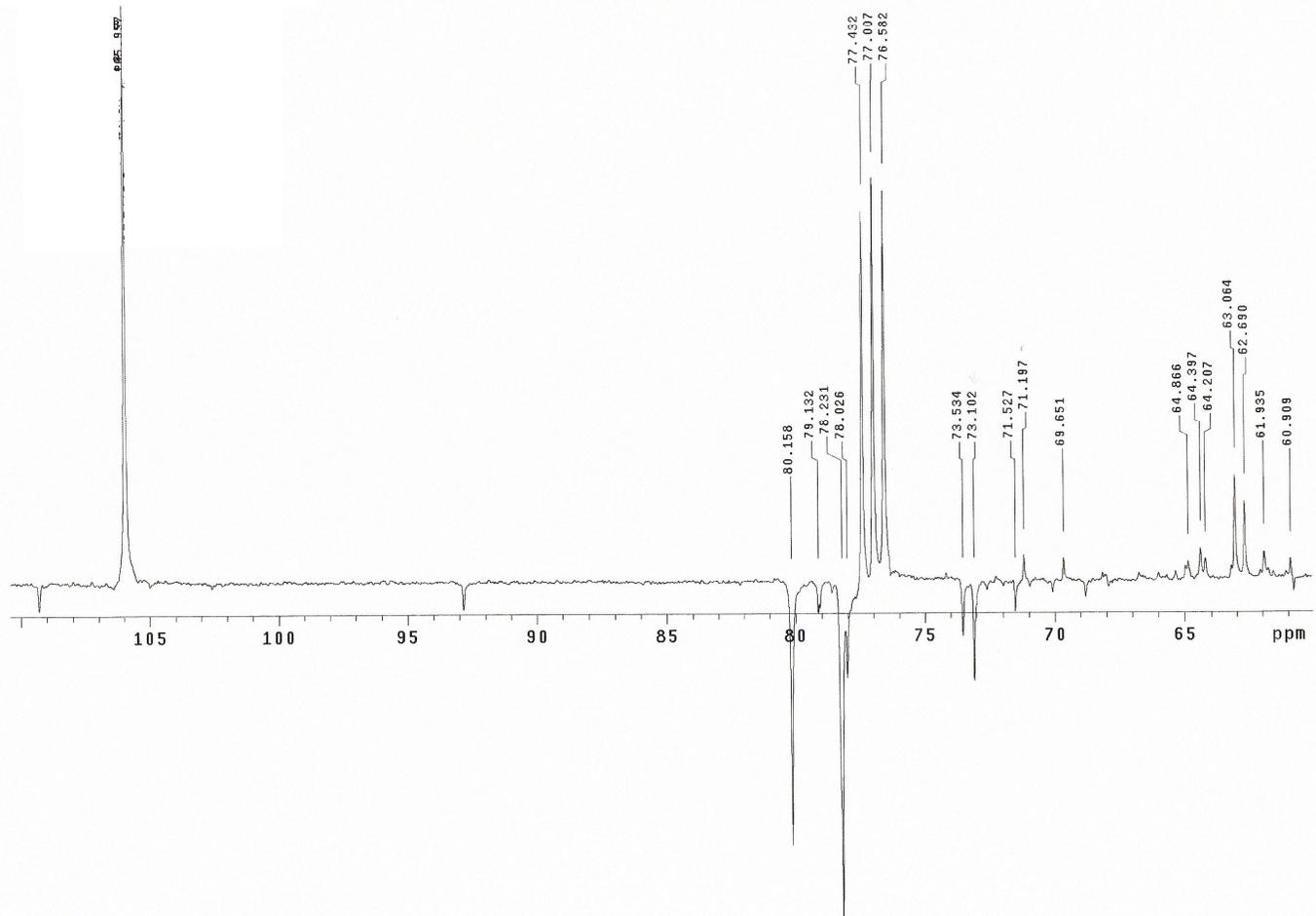
Anexo A. .Deslocamentos químicos em ppm dos carbonos dos extratos cicloexânicos da região do cerne do Indivíduo 1 da espécie *Corymbia citriodora*.

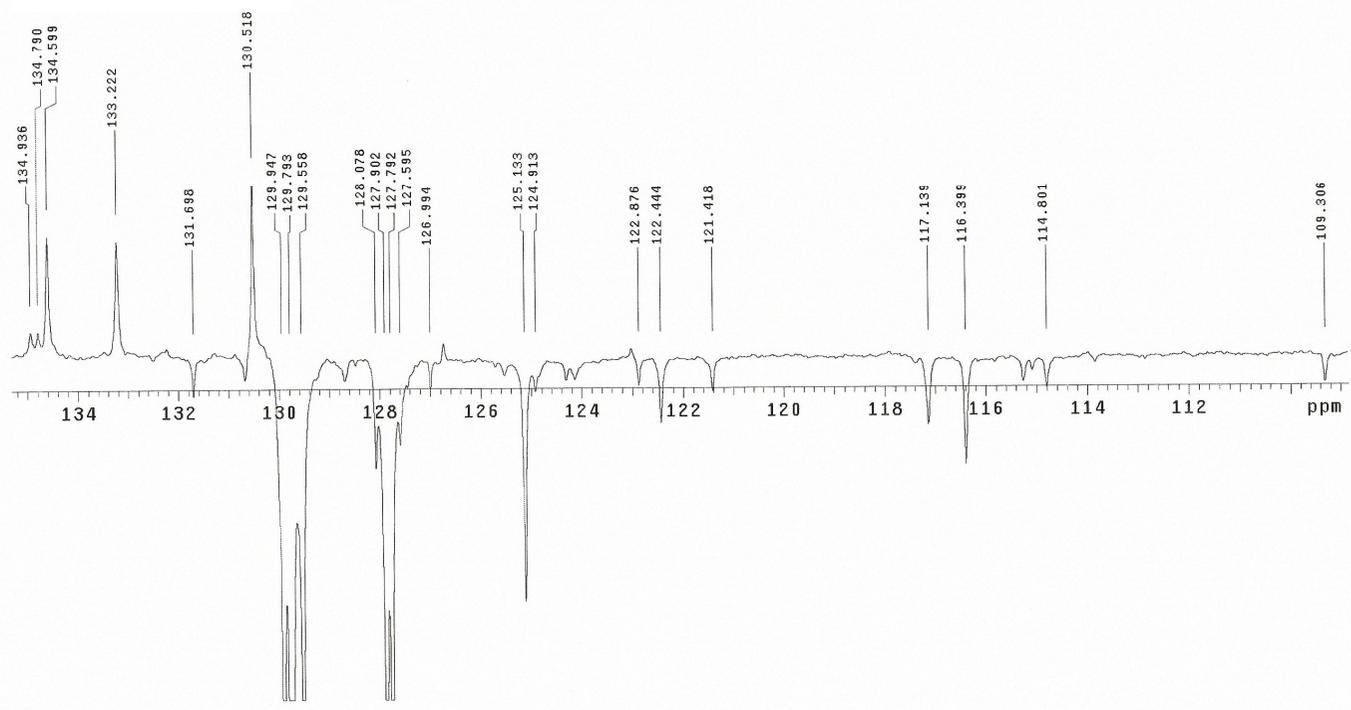


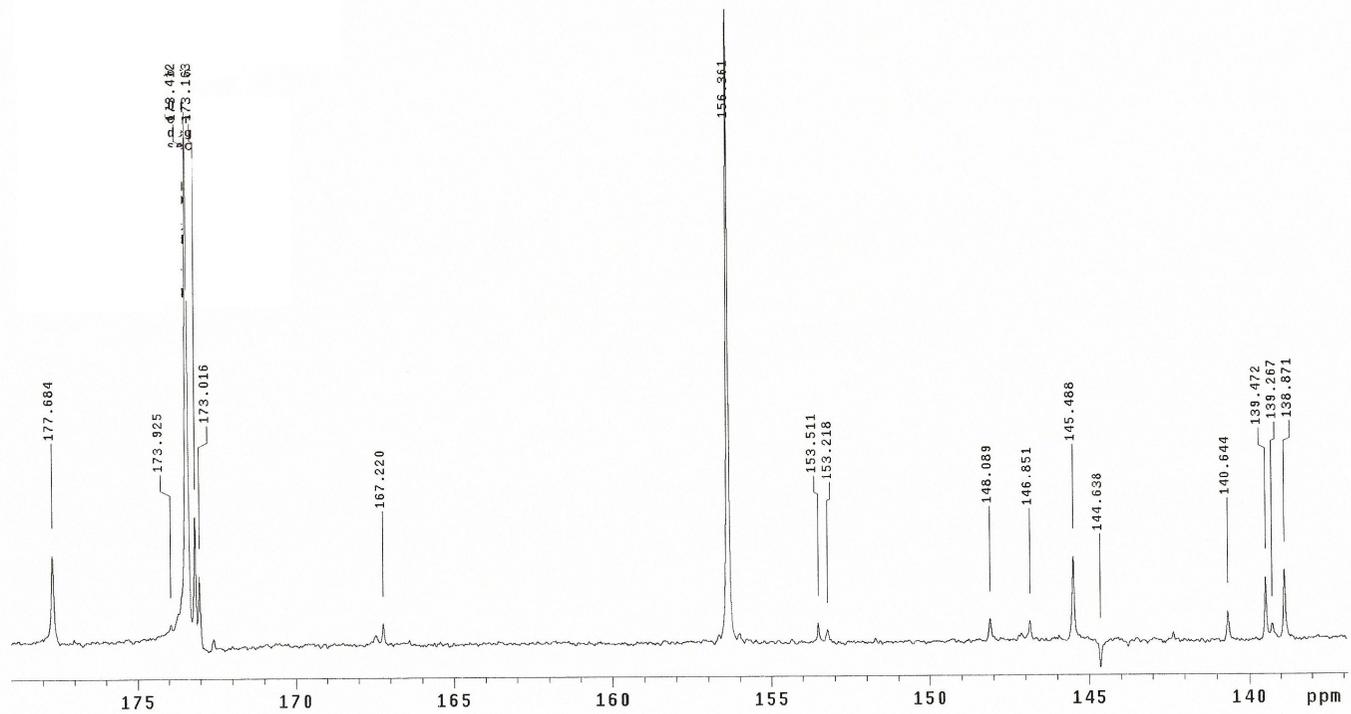




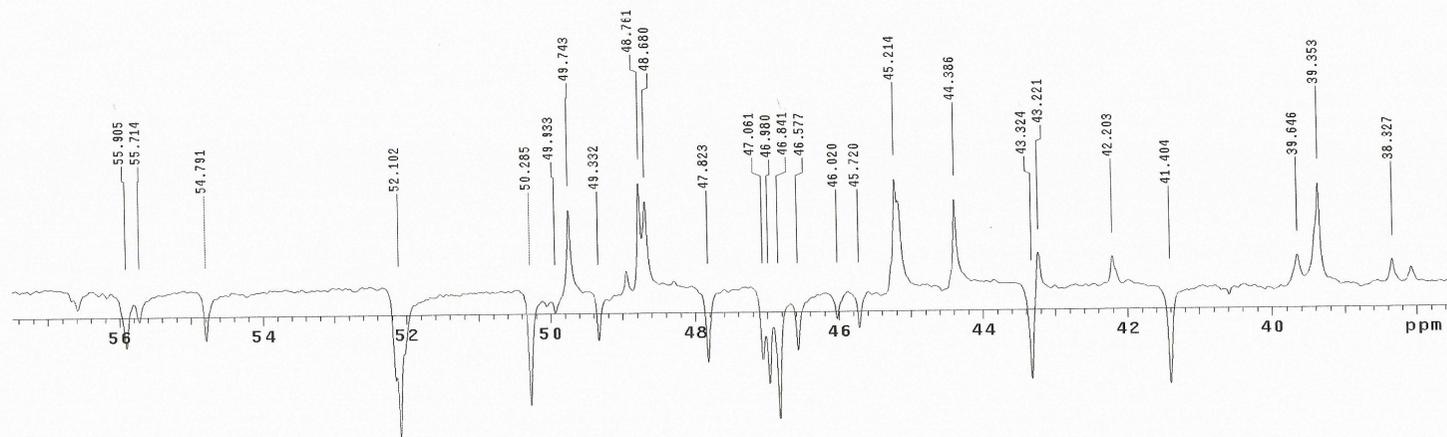


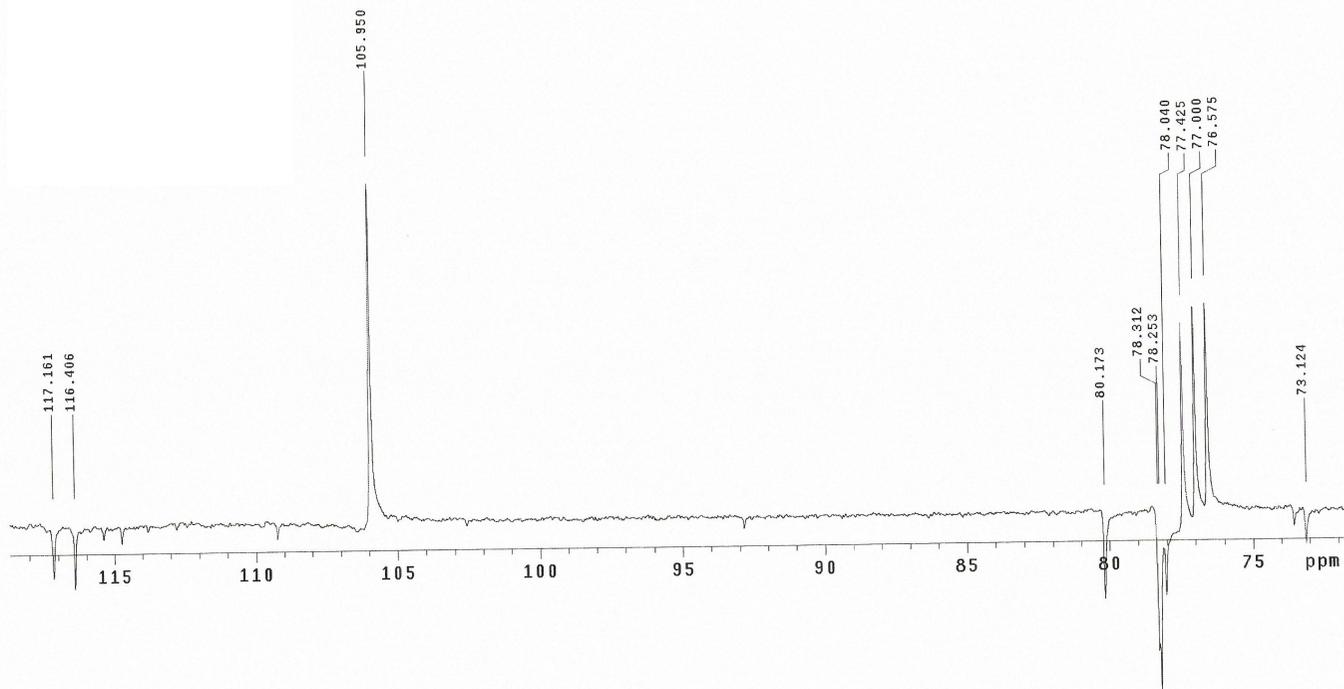


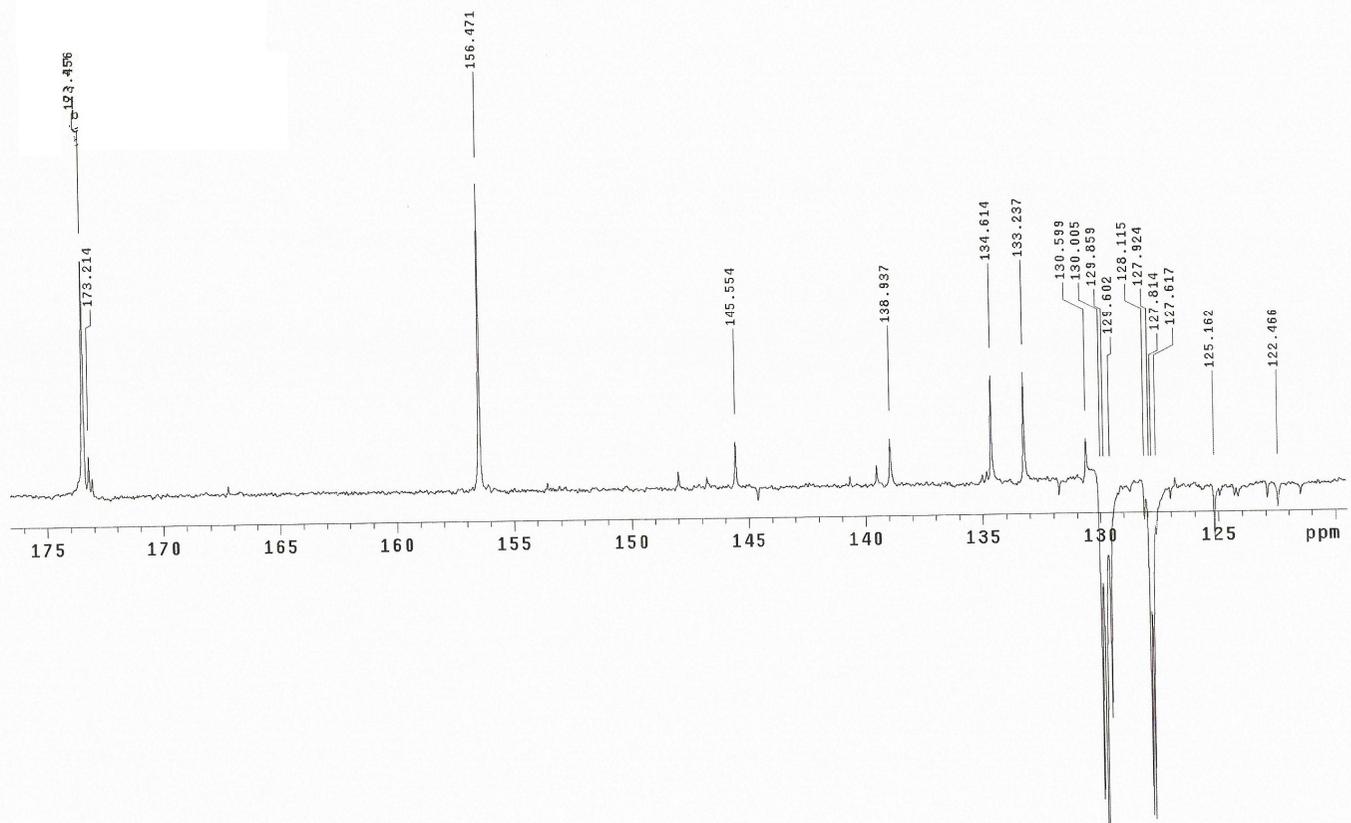




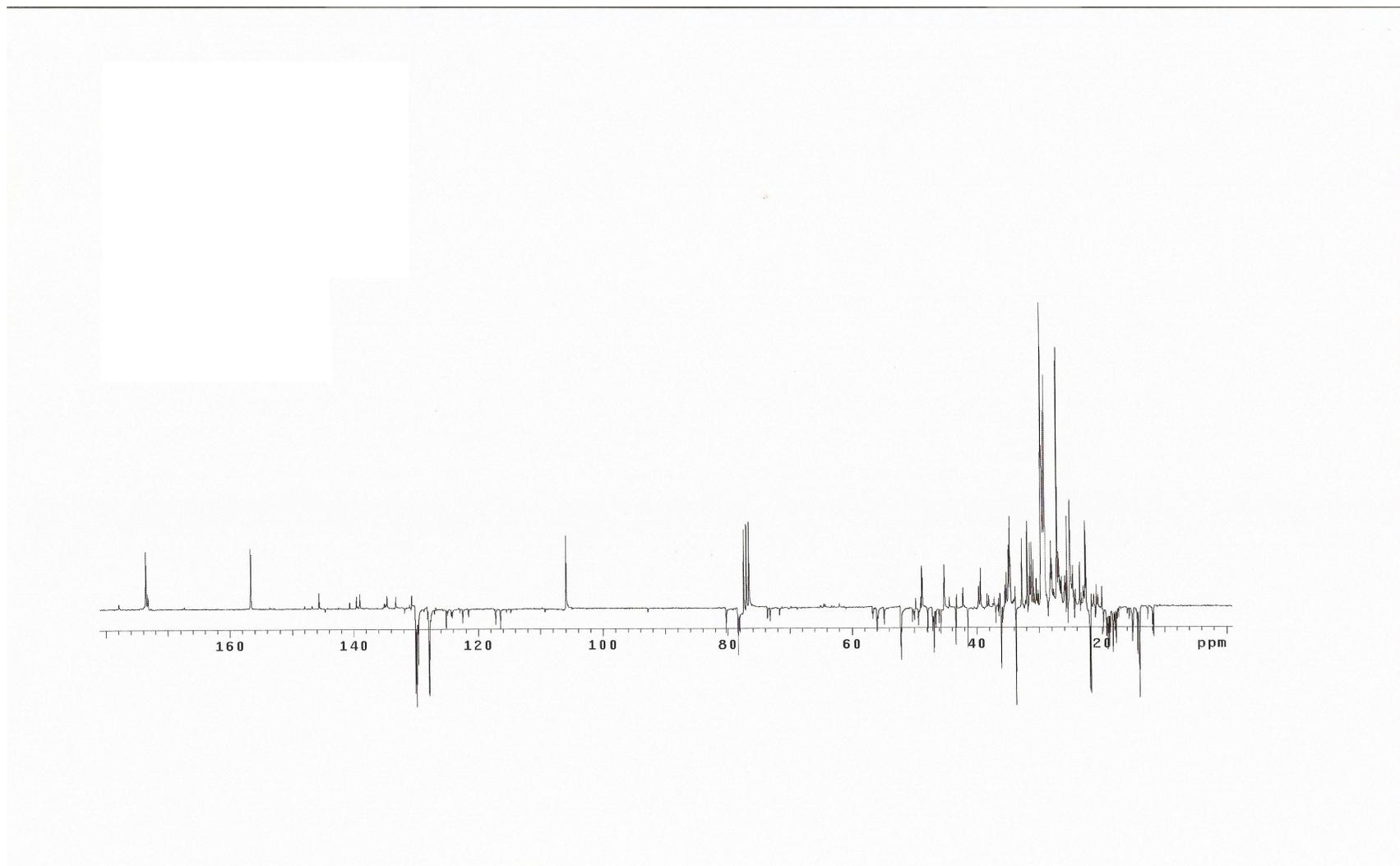
Anexo B. Deslocamentos químicos em ppm dos carbonos dos extratos cicloexânicos da região do cerne do Indivíduo 2 da espécie *Corymbia citriodora*.

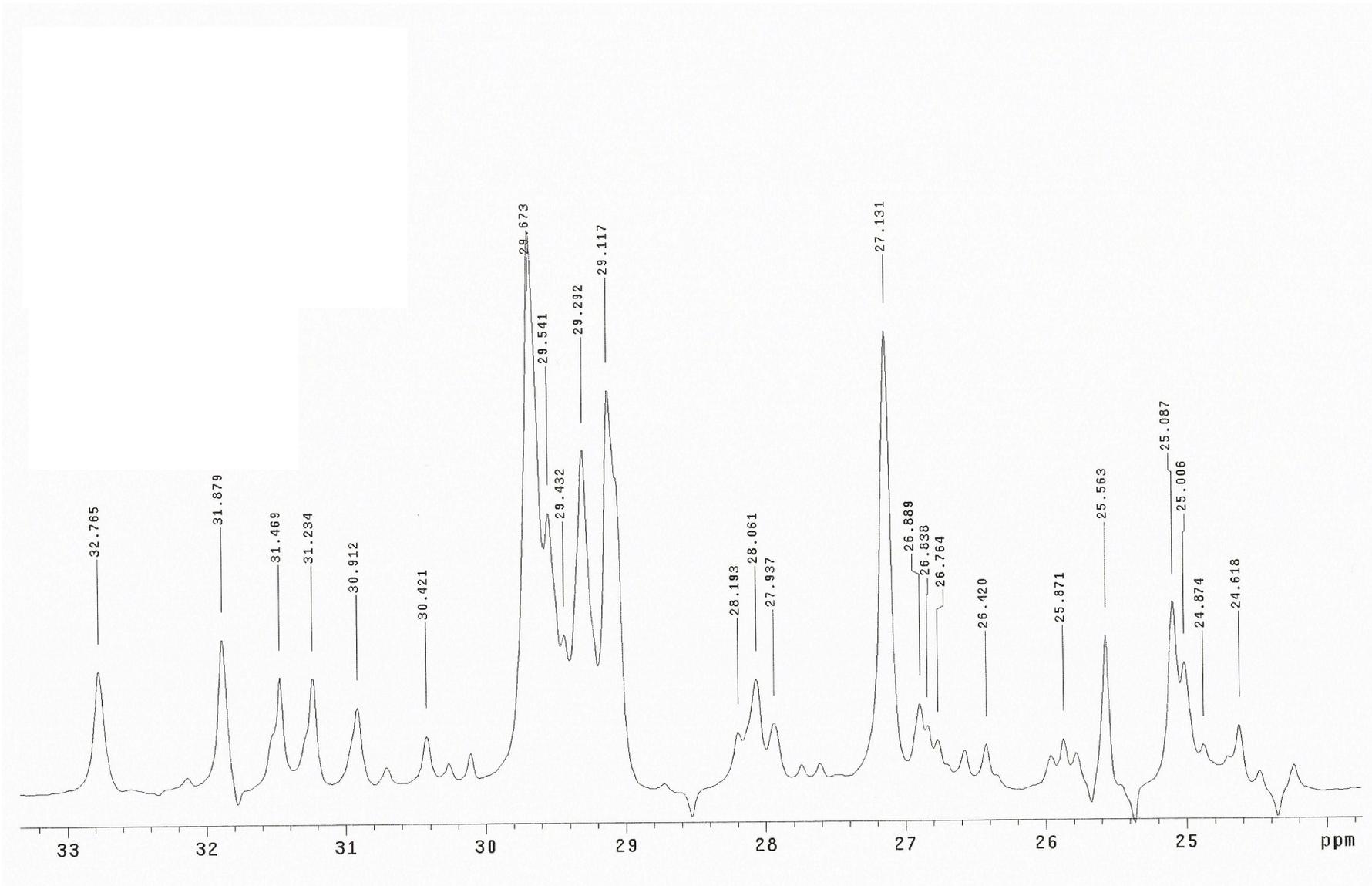


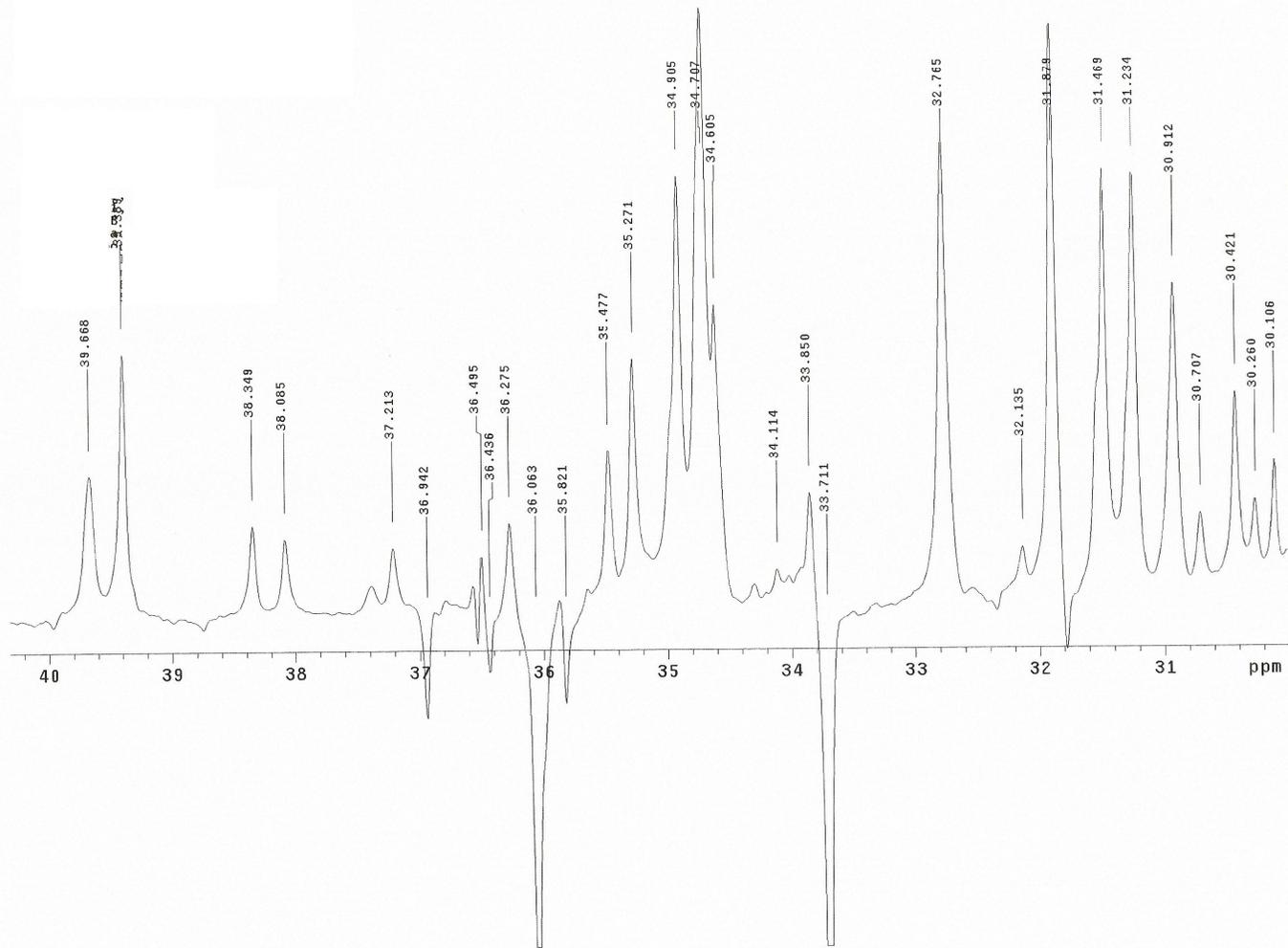


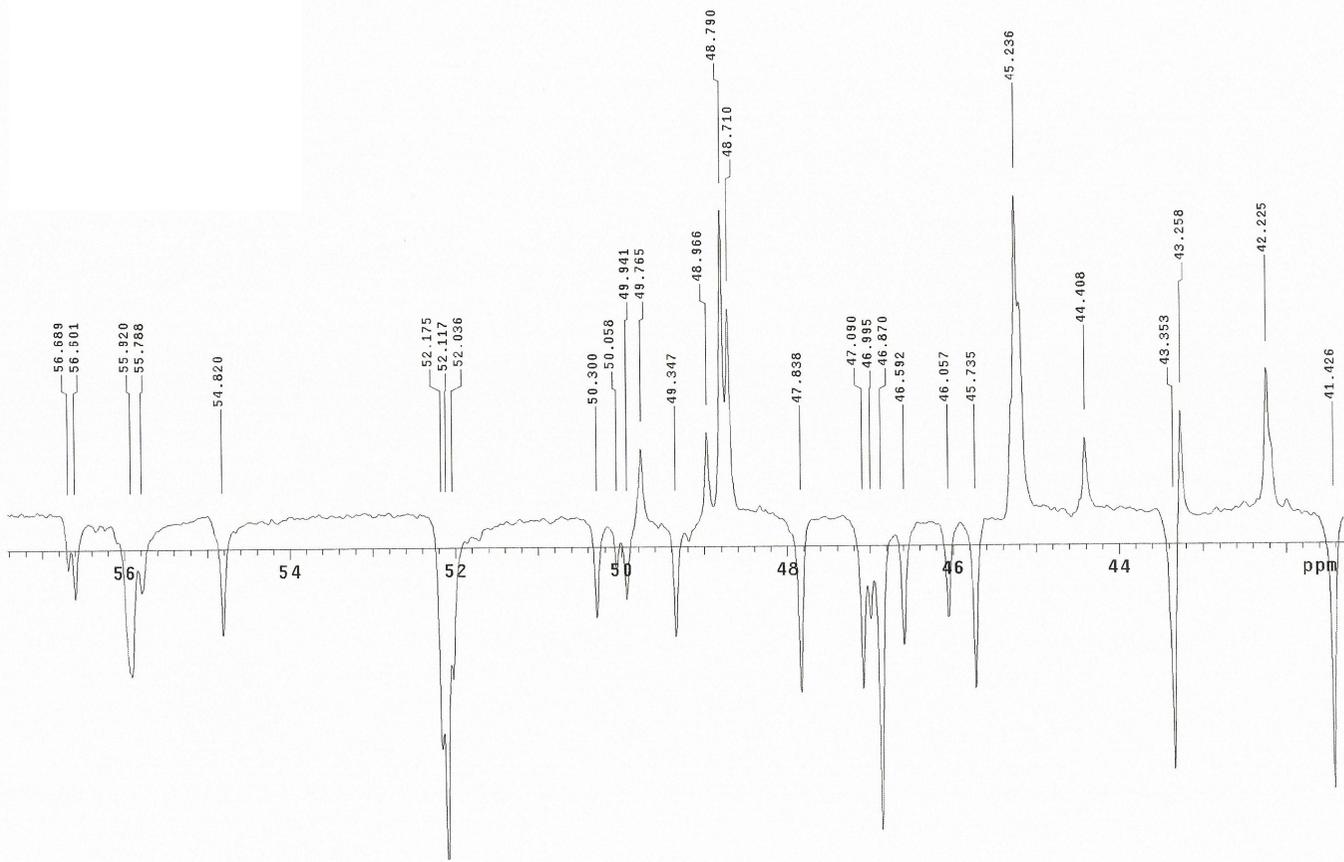


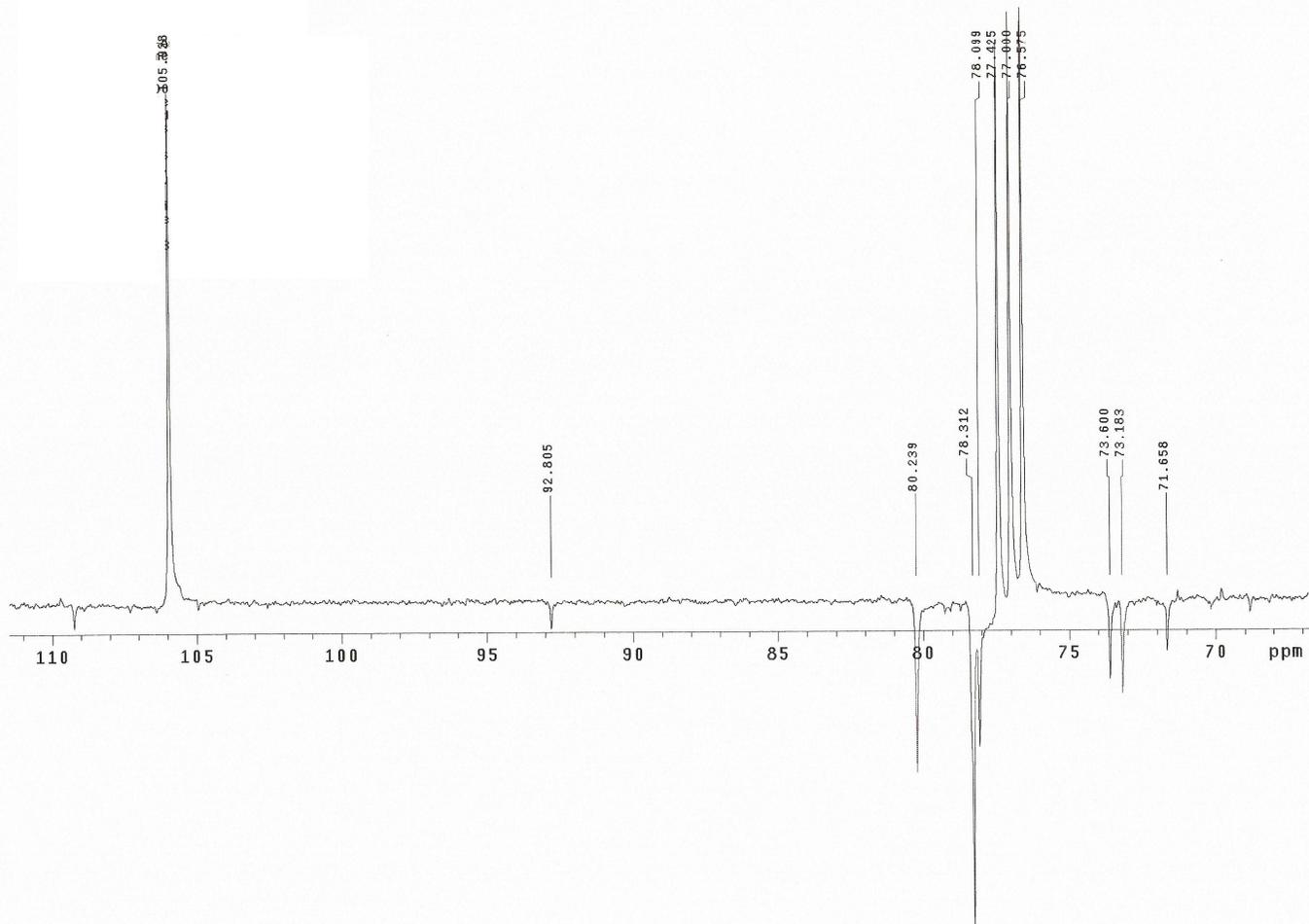
Anexo C. .Deslocamentos químicos em ppm dos carbonos dos extratos cicloexânicos da região do cerne do Indivíduo 3 da espécie *Corymbia citriodora*.



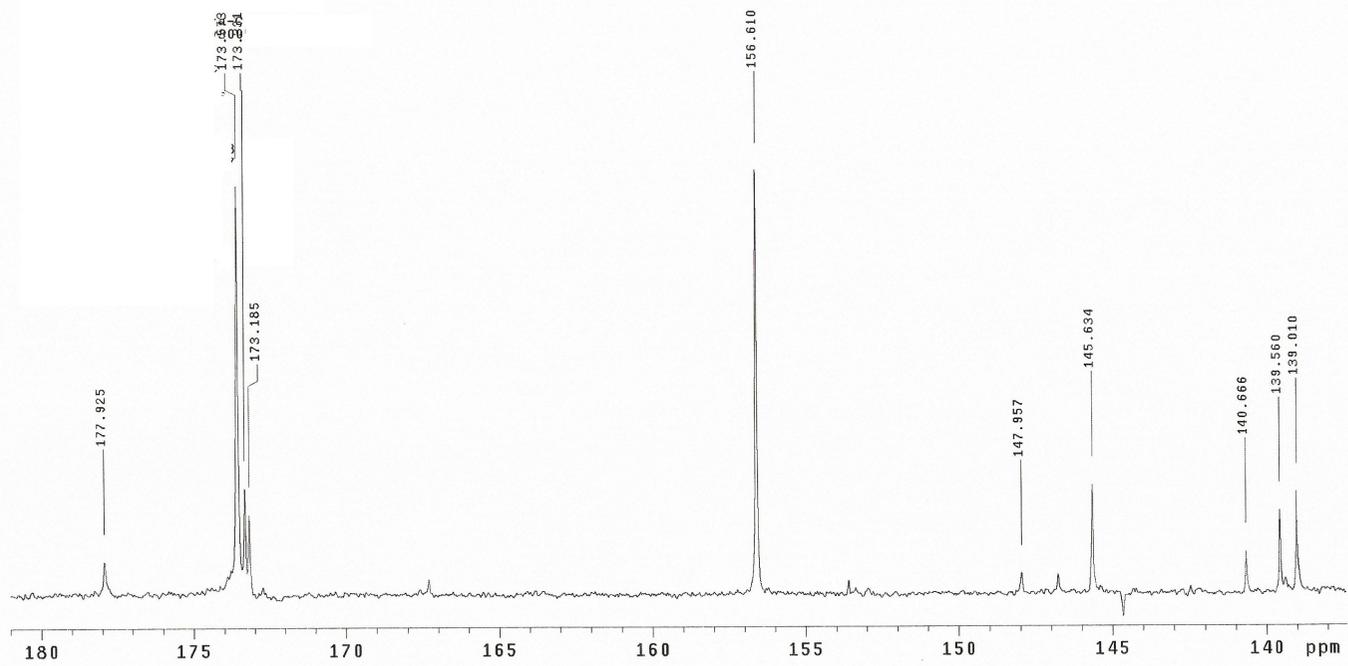












Anexo D. .Deslocamentos químicos em ppm dos carbonos dos extratos cicloexânicos da região do cerne do Indivíduo 4 da espécie *Corymbia citriodora*.

