



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

NATHALIA RODRIGUES MACEDO

PROSPECÇÃO FITOQUÍMICA DA CASCA DE *MYRACRODRUON URUNDEUVA* Fr. All

Prof.^a Dr.^a NATÁLIA DIAS DE SOUZA
Orientadora

SEROPÉDICA, RJ
NOVEMBRO – 2017



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

NATHALIA RODRIGUES MACEDO

PROSPECÇÃO FITOQUÍMICA DA CASCA DE *MYRACRODRUON URUNDEUVA* Fr. All

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

Prof.^a. Dr.^a. NATÁLIA DIAS DE SOUZA
Orientador

SEROPÉDICA, RJ
NOVEMBRO – 2017

PROSPECÇÃO FITOQUÍMICA DA CASCA DE *MYRACRODRUON URUNDEUVA* Fr. All

NATHALIA RODRIGUES MACEDO

Monografia aprovada em 30 de novembro de 2017.

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Natália Dias de Souza – UFRRJ
Orientador

Msc. Bruno Couto da Silva – UFRRJ
Membro

Prof. Dr. Azarias Machado de Andrade – UFRRJ
Membro

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a Deus e aos meus pais,
Mônica e Affonso.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por tudo que me possibilitou chegar até aqui.

Aos meus pais, Affonso e Mônica, irmão e cunhada, Affonso e Camila pelo incansável amor, dedicação, incentivo e confiança. Agradeço pela construção da nossa relação, sempre de amizade, respeito e exemplo. Sempre será tudo por vocês!

Ao meu companheiro de vida, amigo de todas as horas, braço direito, confidente, lar, aconchego e, principalmente, amor, Lucas Ferreira. Obrigada por me ouvir, sempre acreditar na minha capacidade e potencial. Pelas gargalhadas compartilhadas e todo aprendizado que obtivemos lado a lado. A vida se tornou muito mais linda com a sua chegada.

Aos meus cunhados e amigos, Gabriel Mello e Rayane Gesta, por todos os momentos de distração, risadas, conselhos e por acompanharem de perto essa etapa tão importante.

A minha orientadora, Natália Dias, pela paciência, conversas, risadas, conselhos, pela amizade, pelo seu profissionalismo e, principalmente, por ter esse lado humano incrível.

Aos amigos de Laboratório Alessandra Brito, Ana Carolina Lindolfo, Gabriela Mayrinck, Isabella Dias e agregado José Patrício, por todas as risadas compartilhadas. Vocês tornaram essa pesquisa muito mais prazerosa.

Ao técnico de laboratório, José Carlos, por todo carinho e ajuda para a conclusão desse trabalho.

A minha parceira de monografia Hanna Leffever, por toda ajuda, companheirismo, horas compartilhadas no laboratório, por deixar nossas pesquisas mais divertidas.

As minhas roommates Camila Paixão, Naiara Castro e Thaís Guedes, pelos anos que estivemos juntas compartilhando casa, comida e muitas noites das migas, por fazerem uma casa em um lugar estranho virar um lugar que chamei de lar durante quase 5 anos.

As amigas e amigo de curso Adriana Rosa, Ana Cecília Pancotti e Rafael Fernandes pelas horas de estudos, por “segurarem a barra”, pelos conselhos, pela amizade e por todas as histórias que passamos juntos nessa universidade na qual guardarei pra sempre.

As amigas, fieis e escudeiras de todos os momentos Beatriz Castro, Drielly Andrade e Marcelle Dias, sou a soma de vocês! Obrigada pela amizade que construí com cada uma.

Por fim, obrigada a todos pelo o caminhar, a banca pelas contribuições, acessibilidade, disponibilidade e por todos aqueles que de algum modo contribuíram com este trabalho.

Agradecer é, antes de tudo, reconhecer que nada fazemos sozinhos. É reconhecer aqueles que nos apoiaram e depuseram confiança em nossa capacidade.

RESUMO

A espécie analisada pertence à família Anacardiaceae, no qual dispõe de grande potencial farmacológico, devido aos constituintes da sua entrecasca possuir propriedades anti-inflamatórias, adstringentes, cicatrizantes e antialérgicas, sendo uma das principais plantas utilizadas na medicina tradicional nordestina. Os compostos naturais presentes nas plantas são divididos em compostos do metabolismo primário (aminoácidos, lipídeos, carboidratos) e do metabolismo secundário (flavonóides, alcalóides, terpenos, etc). Esse trabalho teve como objetivo realizar a prospecção fitoquímica da casca de *Myracrodruon urundeuva* Fr. All (aroeira-do-sertão), tendo por meta o esclarecimento e registro dos constituintes resultantes do seu metabolismo secundário. As análises foram realizadas a partir da casca da madeira, do extrato hidrofílico e do extrato lipofílico da casca. As avaliações realizadas com a casca apresentaram resultado negativo para heterosídeos cianogênicos e resultado positivo para alcalóides. O extrato hidrofílico apresentou resultado positivo para alcalóides, taninos, flavanonóis, flavanonas, flavonóis, xantonas e triterpenóides. No extrato lipofílico, só apresentou resultado positivo os testes para alcalóides. A prospecção fitoquímica permitiu a identificação de diversas classes de metabólitos secundários presentes na casca de aroeira-do-sertão.

Palavras-chave: Aroeira-do-sertão, Prospecção fitoquímica, Alcalóides, Taninos.

ABSTRACT

The species *Myracrodruon urundeuva* Fr. All, also known as aroeira-do-sertão, is an arboreal species of the family Anacardiaceae, in which it has great pharmacological potential, due to the constituents of its intermix have anti-inflammatory properties, astringent, healing and antiallergic, being one of the main plants used in traditional Northeastern medicine. The natural compounds contained in the plants are divided into compounds of primary metabolism (amino acids, lipids, carbohydrates) and secondary metabolism (flavonoids, alkaloids, terpenes, etc.). The objective of this work was to carry out the phytochemical exploration of the bark of the aroeira-do-sertão, in which the immediate objective is the clarification and registration of the constituents resulting from the secondary metabolism. The analyzes were carried out from the bark of the wood, the hydrophilic extract and the lipophilic extract of the bark. The evaluations carried out with the bark obtained a negative result for cyanogenic heterosides and a positive result for alkaloids. The hydrophilic extract presented positive results for alkaloids, tannins, flavanonols, flavanones, flavonols, flavanones, flavanonols, xanthonones and triterpenoids. In the lipophilic extract, only tested positive for alkaloids. The phytochemical prospection allowed the identification of several classes of secondary metabolites present in the bark of aroeira do sertão.

Keywords: Aroeira-do-sertão, Phytochemical prospecting, Alkaloids, Tannins.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	2
2.1 Família Anacardiaceae.....	2
2.2 <i>Myracrodruon urundeuva</i> Fr. All.....	2
2.2.1 Descrição Botânica.....	2
2.2.2 Uso Popular.....	4
2.3 Composição química.....	5
2.3.1 Celulose.....	5
2.3.2 Hemiceluloses.....	6
2.3.3 Lignina.....	7
2.3.4 Extrativos.....	8
2.3.4.1 Fenóis.....	9
2.3.4.2 Flavonóides.....	10
2.3.4.3 Taninos.....	10
2.3.4.4 Alcalóides.....	11
2.3.4.5 Heterosídeos cianogênicos.....	12
2.3.4.6 Terpenos.....	12
2.3.4.7 Saponinas.....	12
2.3.4.8 Quinonas.....	13
2.3.4.9 Esteróides.....	14
2.3.4.10 Cumarinas.....	14
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	15
3.1 Coleta do material.....	15
3.2 Análise química.....	15
3.2.1 Preparação da casca livre de extrativos e determinação dos teores de extrativos.....	15
3.3 Abordagem fitoquímica.....	15

3.3.1 Testes com a casca.....	15
3.3.1.1 Teste para Heterosídeos cianogênicos.....	15
3.3.1.2 Teste para Alcalóides.....	16
3.3.2 Testes com o extrato hidroalcoólico.....	16
3.3.2.1 Teste para fenóis e taninos.....	16
3.3.2.2 Teste para antocianinas, antocianidinas e flavonóides.....	16
3.3.2.3 Teste para leucoantocianidinas, catequinas e flavanonas.....	17
3.3.2.4 Teste para flavonóis, flavanonas e xantonas.....	17
3.3.2.5 Teste para esteróides e triterpenoides.....	17
3.3.2.6 Teste para saponinas.....	17
3.3.2.7 Teste para resinas.....	17
3.3.2.8 Teste para alcalóides.....	17
3.3.3 Testes com o extrato lipofílico.....	18
3.3.3.1 Separação das bases orgânicas.....	18
3.3.3.2 Teste para alcalóides.....	18
3.3.3.3 Separação dos ácidos fortes.....	18
3.3.3.4 Separação dos ácidos fracos e fenóis.....	18
3.3.3.5 Teste para constituintes fenólicos.....	18
3.3.3.6 Teste para hidroxiantraquinonas e cumarinas.....	19
3.3.3.7 Teste para antraquinonas.....	19
3.3.3.8 Teste para Cumarina.....	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
5. CONCLUSÕES.....	26
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracteres gerais da aroeira-do-sertão.....	4
Tabela 2. Reações do extrato para identificação de antocianinas, antocianidinas, flavonas, flavonóis, xantonas, chalconas, auronas e flavanonóis.....	16
Tabela 3. Reações do extrato para identificação de leucoantocianidinas, catequinas, e flavonas.....	17
Tabela 4. Classes metabólicas presentes nos testes realizados com a casca, extrato hidrofílico e extrato lipofílico da aroeira-do-sertão.....	20

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Aroeira-do-sertão. (A) Folhas, (B) Aspecto geral, (C) Inflorescência, (D) Frutos, (E) Casca e (F) Madeira.....	3
Figura 2. Formação da cadeia de celulose pela união de unidades de β -D-glicose.....	6
Figura 3. Componentes monoméricos das hemiceluloses.....	7
Figura 4. Precursores primários das ligninas.....	8
Figura 5. Ácido gálico, exemplo de composto fenólico.....	9
Figura 6. Representação da quercetina, pigmento encontrado nos vegetais.....	10
Figura 7. Exemplo de uma estrutura da proantocianidina, um tanino condensado.....	10
Figura 8. Estrutura química de taninos: (A) Hidrolisado e (B) Condensado.....	11
Figura 9. Exemplo de uma estrutura de alcalóide.....	11
Figura 10. Exemplo de uma estrutura de terpeno.....	12
Figura 11. Estrutura de saponina triterpênica.....	13
Figura 12. Exemplo da estrutura de uma quinona.....	13
Figura 13. Exemplo da estrutura de um esteróide.....	14
Figura 14. Estrutura química da cumarina.....	14
Figura 15. Precipitado de coloração azul evidenciando a presença de taninos.....	21
Figura 16. Resultado positivo para flavanonóis (tubo de ensaio 4).....	22
Figura 17. Resultado positivo para flavanonas (tubo de ensaio 2).....	23
Figura 18. Resultado positivo para flavonóis, flavanonas, flavanonois e xantonas.....	23
Figura 19. Resultados positivos para alcalóides. (1) Extrato hidrofílico; (2) Extrato lipofílico.....	24
Figura 20. Teste positivo para triterpenóides.....	25

1. INTRODUÇÃO

O cerrado, conhecido por ter características únicas, tem ocupação territorial de mais de 200 milhões de hectares, além de possuir grande diversidade biológica. Apontado por ser o segundo maior bioma do Brasil, ocupa cerca de 25% do território do país, abrangendo os Estados de Goiás, Distrito Federal, Minas Gerais, Tocantins, Piauí, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, e parte dos Estados do Paraná, Bahia, Ceará, Maranhão, Rondônia, Rorâima, Amazônia, Pará e São Paulo, representando 5% da biodiversidade do planeta (GUARIM NETO & MORAIS, 2003).

Pela notável heterogeneidade de tipos de vegetação, o cerrado constitui um ecossistema muito diversificado e muito rico em espécies, que ultrapassam o número de 12 mil, onde grande quantidade apresenta valor alimentício e medicinal (ALMEIDA et al., 1998; MOREIRA & GUARIM NETO, 2009).

Dentre tais espécies, encontra-se a espécie *Myracrodruon urundeuva* Fr. All, também conhecida como aroeira-do-sertão, aroeira-do-cerrado, aroeira-preta, dentre outros. Caracterizada por ter hábito arbóreo, pertence à família Anacardiaceae, a qual apresenta distribuição natural limitada a América do Sul, e mais amplamente distribuída nas regiões nordeste, sudeste, centro-oeste, ocorrendo também na Bolívia, Paraguai e Argentina (GURGEL-GARRIDO et al. 1997; LORENZI & MATOS, 2002).

Segundo Lorenzi (2000), o porte da aroeira-do-sertão varia conforme a região de sua ocorrência, podendo atingir até 25-30m de altura. Esta espécie caracteriza-se por ser caducifólia nos meses mais secos, coincidindo com a época de floração, tendo polinização realizada por abelhas e dispersão dos diásporos anemocórica. Seus frutos são do tipo drupa globosa ou ovóide, com cálice persistente, considerado um fruto-semente (ANDRADE et al. 2000; FIGUEIRÔA et al., 2004).

Em função da durabilidade e dificuldade de putrefação de sua madeira, a aroeira apresenta elevado emprego em construções civis (postes, dormentes, mourões para cercas), bem como na confecção de móveis de luxo e adornos torneados (ALMEIDA et al., 1998; LORENZI, 1992). Além desses usos, a aroeira dispõe de um potencial farmacológico, devido aos constituintes, da sua entrecasca possuir propriedades anti-inflamatórias, adstringentes, cicatrizantes e antialérgicas (VIANA et al., 1995).

Os compostos naturais contidos nas plantas, usualmente, são divididos em compostos do metabolismo primário (aminoácidos, lipídeos, carboidratos) e do metabolismo secundário (flavonóides, alcalóides, terpenos, etc) (INGKANINAN et al., 1999).

No processo conhecido como fotossíntese, as plantas utilizam a energia solar para produção de carboidratos a partir de materiais simples. As reações do metabolismo primário, somadas com esses carboidratos, levam a produção de outras substâncias fabricadas pelas plantas. Tais substâncias existem em todas as plantas e constituem a matéria prima para reações posteriores, catalisadas por enzimas e controladas geneticamente, que levarão a produção de compostos do metabolismo secundário (metabólitos secundários) (DIAS, 2000).

As características específicas que muitas plantas possuem estão correlacionadas com seus extrativos (metabólitos secundários), que são substâncias formadas a partir de graxas, ácidos graxos, álcoois graxos, fenóis, terpenos, resinas, resinas ácidas, ceras e outros tipos de compostos orgânicos (ROWELL et al., 2005). Essas substâncias são responsáveis por características na madeira como cheiro, cor, resistência natural ao apodrecimento, gosto e propriedades abrasivas (KLOCK et al., 2005).

Estudar os extrativos tem grande relevância, pois muitos são de importância comercial, tanto na área farmacêutica quanto nas áreas alimentícia, agrônômica, da perfumaria, entre outras (ZANON, 2006).

A diversidade dos extrativos tem despertado o interesse de pesquisadores de vários ramos da ciência, que vêem neles uma promissora fonte de novas moléculas potencialmente úteis ao homem (SANTOS, 1999). Esse trabalho teve como objetivo realizar a prospecção fitoquímica da casca de *Myracrodruon urundeuva* Fr. All.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Família Anacardiaceae

Essa família é representada por aproximadamente 70-80 gêneros, e cerca de 600 espécies, tendo distribuição pantropical, com ocorrência de gêneros em regiões temperadas (BARROSO, 1984; SANTIN, 1989). A família Anacardiaceae possui representantes com importantes finalidades alimentícias, podendo destacar, por exemplo, a seriguela (*Spondias mombin* L.), a manga (*Mangifera indica* L.), o pistache (*Pistacia vera* L.), e o caju (*Anacardium occidentale* L.) (BARROSO, 1991; LORENZI, 2002).

Segundo Sá (2008), a família Anacardiaceae é caracterizada por apresentar canais resiníferos, ricos em taninos, em sua estrutura. A presença de tais canais, gerou reconhecimento de valor biológico, econômico e medicinal, justificando a proposta de investigações que caracterizem a morfologia das estruturas e a composição química desta família (WATSON & DALLWITZ, 1992).

Alguns representantes desta família são empregados na medicina tradicional como cicatrizantes, estomáticos e anti-diarréico, pela presença de taninos e óleo-resinas, a exemplo do caju-do-cerrado (*Anacardium humile* A. St. Hil.), da aroeira-do-sertão (*Myracrodruon urundeuva* Fr. All) e do pimenteiro (*Schinus molle* L.) (LORENZI & MATOS, 2002).

2.2 *Myracrodruon urundeuva* Fr. All

2.2.1 Descrição Botânica

Myracrodruon urundeuva Fr. Allemão, conhecida como aroeira-do-sertão (Figura 1), é um representante arbóreo da família Anacardiaceae de distribuição natural limitada a América do Sul. No Brasil, a espécie tem ocorrência nas regiões nordeste, sudeste e centro-oeste (Tabela 1), associadas a ambientes secos de cerrado, savanas e caatingas (SANTIN, 1989).

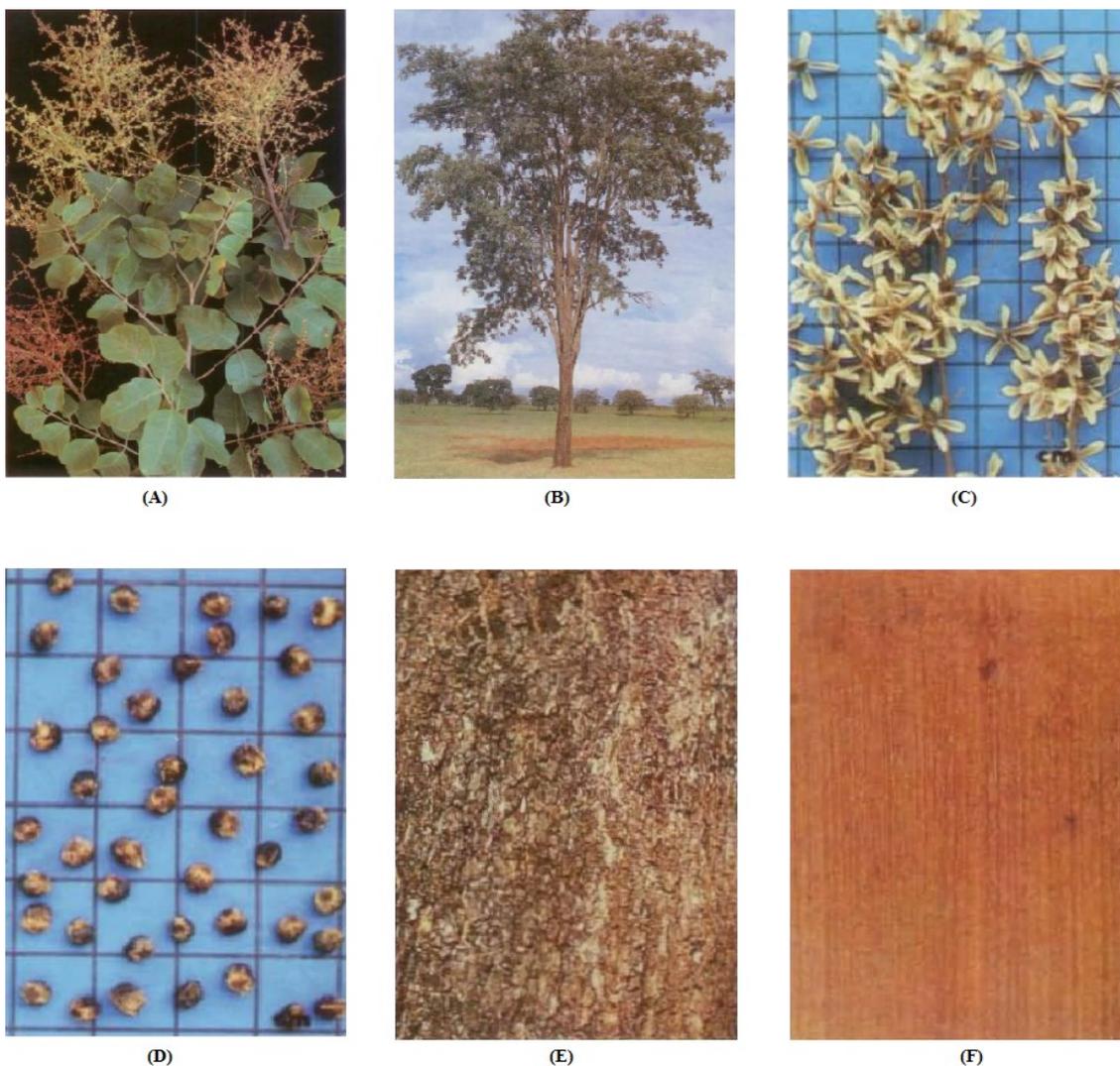


Figura 1. Aroeira-do-sertão. (A) Folhas, (B) Aspecto geral, (C) Inflorescência, (D) Frutos, (E) Casca e (F) Madeira.

Fonte: LORENZI (1992).

A aroeira-do-sertão é uma árvore frondosa, tem de 6 a 14 metros de altura no Cerrado e na Caatinga, e até 20-25 metros em solos mais férteis da floresta latifoliada semi-decídua, com tronco de 50 a 80 cm de diâmetro. Suas folhas estão organizadas no tipo composta, imparipinadas, com 5-7 pares de folíolos ovado-obtusos, pubescentes, em ambas as faces da lâmina foliar, quando jovens (LORENZI, 1992). A copa é similar a forma piramidal, perdendo as folhas durante o inverno. É uma planta característica de terrenos secos e rochosos, ocorrendo em agrupamentos densos (SÁ, 2008).

Sua madeira apresenta grande resistência mecânica com alta concentração de taninos e é praticamente imputrescível, muito utilizada na construção civil para a obtenção de vigas, ripas, caibros e tacos para assoalho (LORENZI, 1992). Possui alta densidade, elasticidade e é muito resistente a cupins. Recebe excelente polimento e, quando seca, é de difícil trabalhabilidade. O albúrnio é bem diferenciado do cerne e facilmente decomposto, com textura média e uniforme e grã irregular (MORAIS et al., 1999).

Lorenzi (1992) cita que essa espécie fornece uma das madeiras de maior durabilidade e beleza da flora nacional, de cor vermelho escuro, que é realçada quando nova, depois enegrecendo.

A Tabela 1 apresenta algumas das características gerais da aroeira-do sertão.

Tabela 1. Caracteres gerais da aroeira-do-sertão.

Família	Anacardiaceae
Nome científico	<i>Myracrodruon urundeuva</i>
Nomes comuns	Aroeira-do-sertão, aroeira-preta, aroeira, urundeúva
Crescimento	Arbóreo
Ocorrência	Cerrado, caatinga, cerradão
Distribuição geográfica	AL, BA, ES, GO, MA, MG, MS, MT. PB, PE, PI, RJ, RN, SE, SP
Floração	JUN/JUL
Frutificação	SET/OUT/NOV
Tipo de folha	Composta
Tipo do fruto	Drupa
Estrutura do fruto	Carnoso
Germinação da semente	95% após 40 dias

Fontes: Lorenzi (2000); MORAIS et al. (1999).

O nome aroeira vem de uma junção de “arara” e da terminação “eira”, significando “árvore da arara”, por ser uma árvore onde a ave gosta de pousar e viver. O nome “urundeuva” vem de um conceito guarani para “incorrupível na água” (LORENZI, 2000; ALMEIDA-CORTEZ et al., 2007).

2.2.2 Uso Popular

Dadas as diferentes formas de utilização de seus produtos madeiros e não madeiros, o conjunto de características da aroeira-do-sertão faz dela uma espécie de grande valor genético e ecológico (CINTRA, 2009). Em virtude da presença de grandes quantidades de taninos na casca, seu uso é difundido na indústria de curtimento de couro. Considerada madeira-de-lei, é muito dura, apresenta alta densidade e alta resistência, sendo assim, grande fornecedora de madeira de qualidade para a construção civil (SOUZA et al., 2007).

A aroeira-do-sertão apresenta importante uso medicinal, com finalidades anti-inflamatória e cicatrizante no tratamento de ferimentos, gastrites, úlceras gástricas, cervicites, vaginites e hemorróidas, sendo uma das principais plantas utilizadas na medicina tradicional nordestina (LORENZI & MATOS, 2002).

De acordo com os conhecimentos empíricos, o chá produzido a partir da casca da aroeira-do-sertão auxilia no tratamento contra gripes, bronquite, além de ser tranquilizante e aromático e, quando fervida, sua casca forma uma gelatina que pode substituir o gesso, no caso de fraturas (AMARAL & SILVA, 2008). É relatado, também, por Machado et al., (2012)

o uso popular da infusão da casca da aroeira-do-sertão para o tratamento de sangramento gengival e de doenças ginecológicas.

Segundo Queiroz et al. (2002) foi identificada grande quantidade de extratos fenólicos na aroeira, classificando-a como muito rica em metabólitos secundários, que podem estar associados ou não com a lignina e que, provavelmente, são responsáveis pela resistência natural da madeira de aroeira à degradação química e biológica.

2.3 Composição química

A composição química da casca é complexa, e assim como na madeira, pode variar entre e dentro das espécies, bem como entre a casca interna e externa (ritidoma) (SARTORI, 2016).

Segundo Mota (2016), a casca é constituída por componentes estruturais e não estruturais. Os componentes estruturais são macromoléculas de alto peso molecular, constituintes da parede celular (celuloses, hemiceluloses e lignina), que também podem ser definidos como constituintes fundamentais. Os componentes não estruturais são encontrados em menor quantidade e são formados por um grupo de baixa massa molecular, definido como extrativos e minerais, que são definidos, também, como constituintes acidentais. Tais substâncias possuem reconhecida importância, apresentando grande variabilidade em sua quantidade e constituição (ROWELL, et al., 2005).

Na parede celular, a celulose, polioses e lignina possuem associações e estão estreitamente ligadas quimicamente, formando diferentes camadas. A parede primária (P) é formada por microfibrilas de celulose e hemiceluloses, e a parede secundária (S) é composta, principalmente, por celulose e lignina. Entre essas diferentes células, encontra-se a lamela média (LM), rica em lignina (FENGEL & WEGENER, 1989).

A composição química elementar, no âmbito intramolecular, de coníferas e folhosas, não diferem consideravelmente, tendo como principais elementos encontrados o Carbono (C), Hidrogênio (H), Oxigênio (O), e em quantidades menores o Nitrogênio (N). Além desses elementos, encontram-se em quantidades inferiores o Cálcio (Ca), Potássio (K), Magnésio (Mg), e outros (KLOCK et al., 2005).

Segundo Oliveira (2011), o conhecimento da natureza química dos compostos possibilita o entendimento de seu comportamento como matéria-prima para diversos usos.

2.3.1 Celulose

A celulose é um polímero de alto peso molecular (300.000 a 500.000 g/mol) e devido ao número de ligações de hidrogênio em sua estrutura, suas cadeias são arranjadas compactamente nas paredes celulares dos vegetais (PENEDO, 1980).

É um polissacarídeo, possui formato linear e pelo seu comprimento acaba sendo insolúvel em água e solventes orgânicos à temperatura ambiente. Sua molécula é constituída de β -D-glicose unidas por ligações glicosídicas entre o carbono 1 e 4, possuindo uma estrutura organizada e cristalina (PHILIPP, 1988). A celulose encontrada nas cascas possui o mesmo tipo de arranjo de rede cristalina, como na madeira, porém o grau de cristalinidade é inferior (ROWELL, 2005).

A Figura 2 indica a formação da cadeia de celulose pela união de unidades de β -D-glicose.

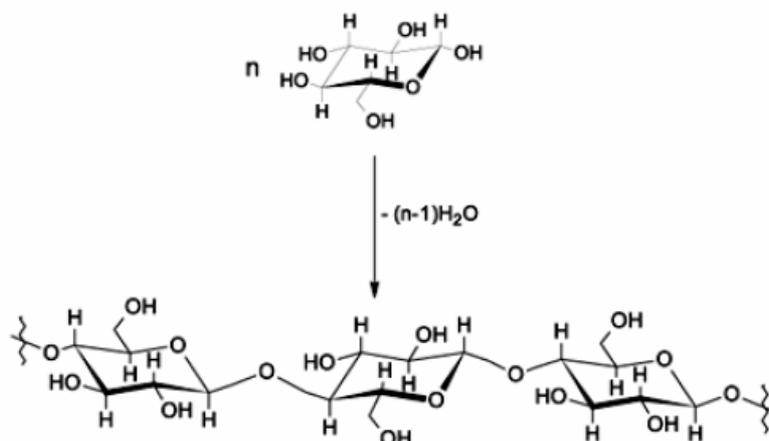


Figura 2. Formação da cadeia de celulose pela união de unidades de β -D-glicose
Fonte: SJÖSTRÖM (1993)

Esau (1974) relata que o alinhamento das moléculas de celulose dá origem às microfibrilas, que geram as macrofibrilas e, conseqüentemente, ordenam-se, formando as fibras de celulose. Portanto, as microfibrilas de celulose são estruturas relativamente rígidas, que contribuem para a resistência e a disposição estrutural da parede celular (TAIZ & ZEIGER, 2009).

2.3.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses são caracterizadas pelo baixo peso molecular, baixa cristalinidade (natureza amorfa), ramificação de suas cadeias poliméricas, baixa estabilidade dos monômeros, presença de grupos acetilas, solúveis em água e soluções alcalinas, permitindo serem facilmente removidas, solubilizadas e degradadas. Sendo, portanto, os constituintes mais hidrófilos da madeira (OLIVEIRA, 2016).

Assim como as celuloses, são polissacarídeos que se diferem por sua cadeia molecular que é mais curta, podendo haver ramificações (FOELKEL, 1977). Enquanto a celulose, como substância química, contém como unidade fundamental, exclusivamente, moléculas de β -D-glicose, as hemiceluloses podem aparecer com sua composição condensada em proporções variadas e com múltiplas unidades de açúcares (Figura 3) (FENGEL & WEGENER, 1989).

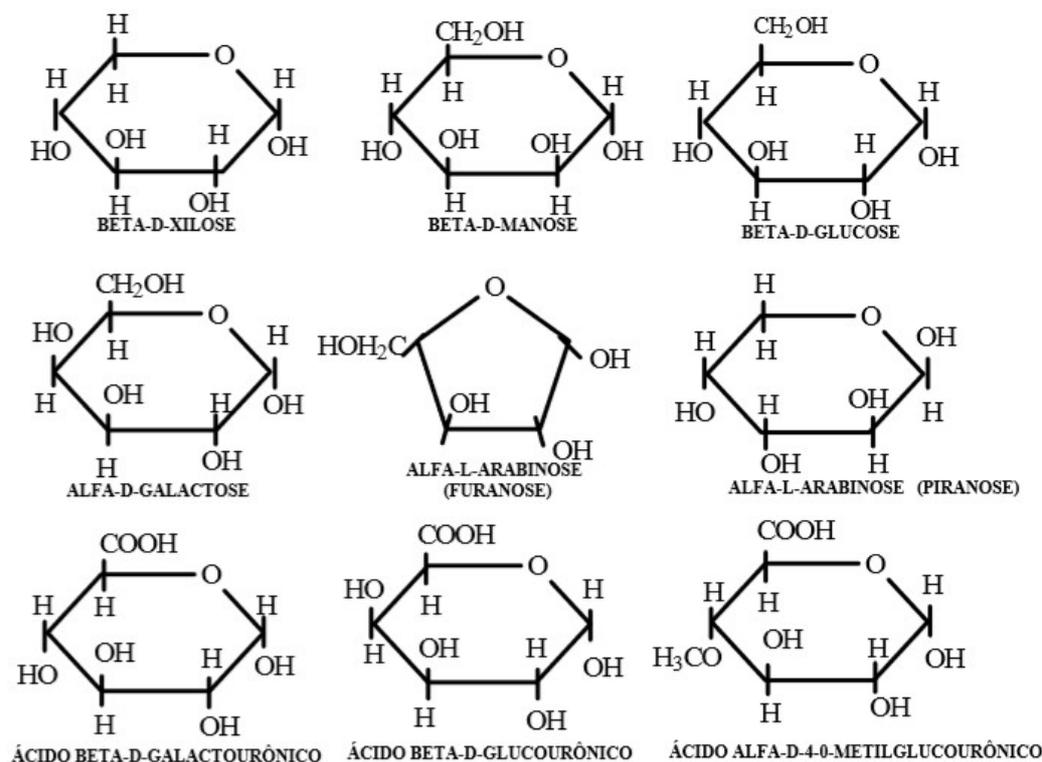


Figura 3. Componentes monoméricos das hemiceluloses

Fonte: Pastore (2004)

Em quase todos os casos, as hemiceluloses encontradas nas cascas são semelhantes às encontradas na madeira, com algumas variações na composição (SARTORI, 2016). Essas são separadas por duas classes de substâncias: as glucomanas que são constituídas pela polimerização de anidro hexoses (típicas de madeiras de coníferas) e as xilanas, que são moléculas formadas por polimerização de anidro pentoses (típicas de madeiras de folhosas) (SANSÍGOLO, 1994).

As hemiceluloses são consideradas os componentes mais reativos da parede celular, pois elas degradam em baixas temperaturas, entre 160 a 220°C devido a sua baixa massa molecular (PONCKSÁC et al., 2006).

Os diferentes teores e quantidades de hemicelulose, assim como a celulose e lignina, variam dentro da espécie e até mesmo dentro da própria árvore (PHILIPP, 1988).

2.3.3 Lignina

Conhecida por ser uma macromolécula amorfa, tridimensional, e de composição química complexa (ROWELL et al., 2005), a lignina é constituída por unidades de fenilpropanoides, que são formadas por unidades básicas hidroxifenilpropano, guaiacilpropano e siringilpropano (ABREU & OERTEL, 1999). Tem sua origem a partir da polimerização iniciada por enzimas dos seguintes precursores primários: álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico e álcool para-trans-cumárico (Figura 5) (KLOCK et al., 2005).

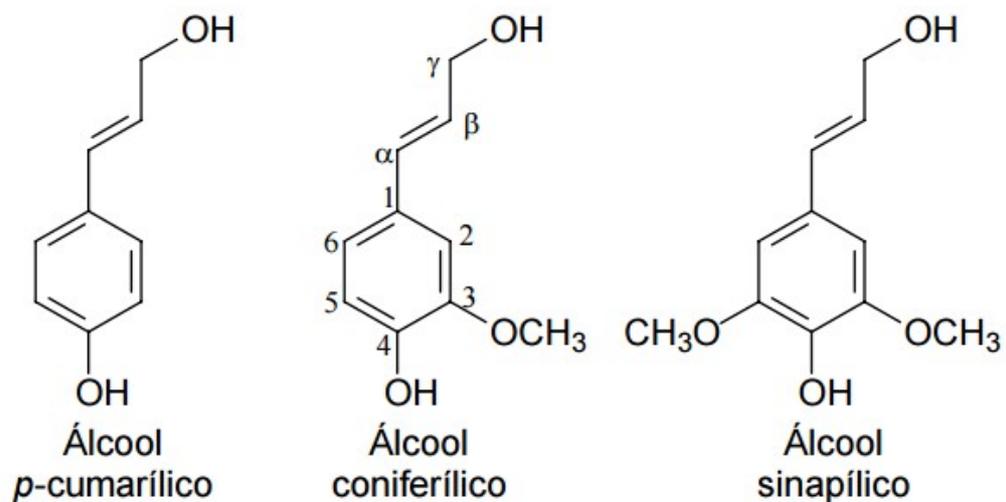


Figura 4. Precursores primários das ligninas
 Fonte: Silva (2006)

A lignina torna a parede celular rígida e impermeável, devido sua ocupação nos espaços intracelulares, desempenhando um papel importante em relação às funções de sustentação e condução dos vegetais (MASSON et al., 1995).

A quantidade de lignina encontrada nas cascas, principalmente nas folhosas, é superior à encontrada nas madeiras (HARKIN & ROWE, 1971). Porém, esse valor pode sofrer alterações caso a árvore necessite, normalmente, quando provocado por fatores externos que induzem a árvore a produzir maior quantidade ou menor quantidade dessa substância (GLASSER et al., 1999).

Segundo Klock (2000), quando a lignina é tratada com soluções alcalinas a temperaturas elevadas pode ocorrer a quebra das ligações entre as unidades de fenilpropano, formando grupos fenólicos, responsáveis pela sua solubilização.

A lignina é muito importante para a planta, pois, além de ajudar mecanicamente, também contribui na defesa contra patógenos, além de auxiliar no transporte de nutrientes, água e metabólitos (FENGEL & WEGENER, 1984).

2.3.4 Extrativos

Os extrativos, também conhecidos como metabólitos secundários, são compostos químicos que não fazem parte da estrutura da parede celular. Tem sua constituição, geralmente, formada por taninos, açúcares simples, sais, gomas, corantes, amidos, gorduras, resinas, fitosteróis, terpenos, terpenóides, entre outros (HACHMI, 1989).

De acordo com Silvério (2008), apesar de serem compreendidos em grande número de componentes químicos, a sua presença nas árvores não é elevada e sua quantidade varia de coníferas para folhosas. Essa variação também pode ocorrer entre gênero e espécie, de árvore para árvore ou até mesmo em um mesmo indivíduo, levando em consideração a posição no tronco (ROWELL et al., 2005).

Os extrativos localizam-se nas células do parênquima, nos canais secretores, na lamela média, nos espaços intracelulares e na parede celular, sem fazer parte dos componentes

estruturais da mesma. Dessa maneira, podem ser removidos, facilmente, sem afetar as propriedades mecânicas da madeira (FENGEL & WEGENER, 1989).

Apesar do baixo teor de extrativos em relação aos demais componentes, sua presença na casca é bastante superior ao teor encontrado na madeira. Porém os valores referenciados na literatura podem ser muito diferentes, mesmo para as mesmas espécies, pois dependem do local e do método de extração (ROWELL et al, 2005).

A classificação dos extrativos, no geral, está relacionada com suas características estruturais. Existem extrativos que são utilizados para a proteção, bem como, material de reserva e hormônios vegetais (RIBEIRO, 2016). Segundo Lima et al. (2007), dependendo do solvente utilizado, pode-se obter determinada classe de extrativos, seja apolar ou polar. Os compostos químicos que ocorrem com bastante frequência nos vegetais lenhosos (casca, por exemplo) são fenóis, flavonóides e derivados, terpenos, alcalóides, compostos cianogênicos, quinonas e outros (FENGEL & WEGENER, 1984).

2.3.4.1 Fenóis

Os fenóis são incolores, a menos que exista na molécula algum grupo susceptível de produzir cor. São tóxicos, possuem ação cáustica sobre a pele e oxidam-se facilmente. Essa toxicidade está vinculada à resistência a deterioração da madeira por organismos xilófagos (ROWEL, 1987).

Os compostos fenólicos são alcoóis do tipo ROH, onde R é um grupo benzênico (Figura 5) (SILVA, 2011).

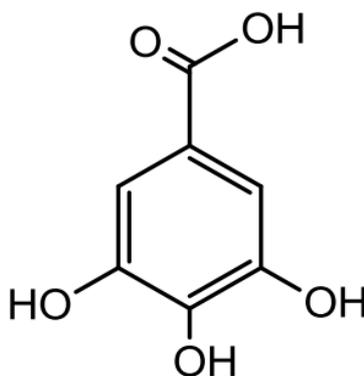


Figura 5. Ácido gálico, exemplo de composto fenólico

Fonte: Pastore (2004)

Dentre seus diversos usos, destaca-se a aplicação na agricultura, onde é utilizado como biocida e na indústria de papel e celulose, utilizado no branqueamento da polpa (SILVA, 2011).

2.3.4.2 Flavonóides

Segundo Joseph (2011), os flavonóides são compostos polifenólicos, constituídos de estrutura básica contendo 15 átomos de carbono. Este grupo de compostos incluem as catequinas, as flavanonas, as flavonas, as antocianidinas, etc. Na figura 6, encontra-se a quercetina, que é um pigmento de coloração amarela, muito comum, encontrado nos tecidos da plantas, na madeira e na própria casca (PASTORE, 2004).

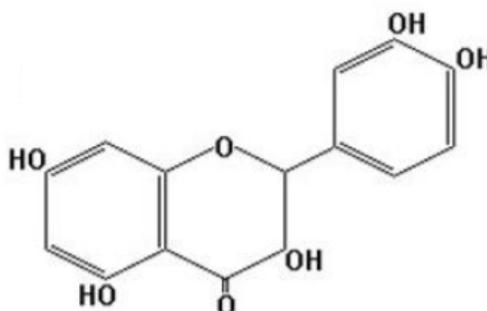


Figura 6. Representação da quercetina, pigmento encontrado nos vegetais.

Fonte: Pastore (2004).

Estão presentes em todas as partes das plantas, incluindo folhas, raízes, madeira, cascas, pólen, nectar, flores, bagos e sementes (JOSEPH, 2011). Sua presença nos vegetais está relacionada à proteção contra incidência de raios ultravioleta e visível, proteção contra insetos, fungos, vírus e bactérias, bem como, atração de animais com finalidade de polinização, antioxidantes, controle da ação de hormônios vegetais e agentes alelopáticos e inibidores de enzimas (HARBORNE & WILLIAMS, 2000; HARBORNE, 1989).

2.3.4.3 Taninos

Os taninos são materiais polifenólicos complexos distribuídos nas plantas e são muito reativos quimicamente (Figura 7).

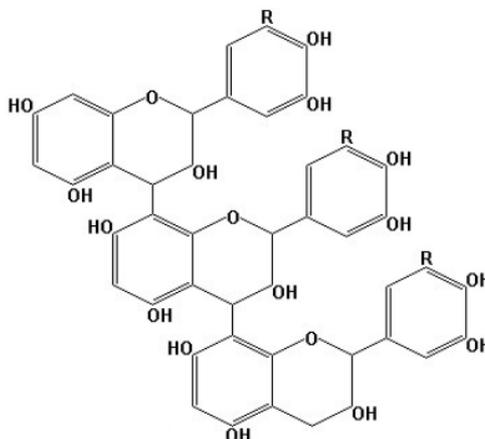


Figura 7. Exemplo de uma estrutura da proantocianidina, um tanino condensado.

Fonte: Pastore (2004).

São facilmente oxidáveis, tanto através de enzimas vegetais específicas quanto por influência de metais, como cloreto férrico, o que ocasiona o escurecimento de suas soluções (MELLO & SANTOS, 2010).

Possuem alto peso molecular (500-3.000 Dalton) e as hidroxilas dos grupamentos fenólicos são capazes de formar ligações cruzadas com proteínas, formaldeído e outras moléculas (LEPAGE, 1986). De maneira geral, os taninos podem ser divididos em dois grupos: os gálicos ou hidrolisáveis e os catequínicos ou condensáveis (Figura 8). A diferença entre os dois está na estrutura química de origem (HARBONE, 1995).

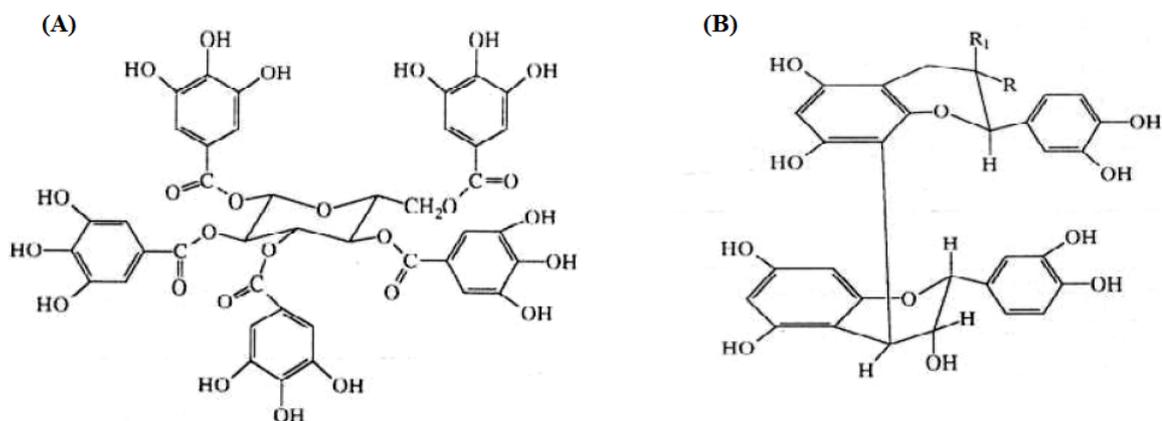


Figura 8. Estrutura química de taninos: (A) Hidrolisado e (B) Condensado.

Fonte: Nozella (2001)

2.3.4.4 Alcalóides

O grupo dos alcalóides apresenta a maior diversidade estrutural entre os metabólitos secundários, sendo conhecidos mais de 500 compostos, a maior parte deles provenientes de plantas. É um grupo heterogêneo de substâncias orgânicas, cuja similaridade molecular mais significativa é a presença de nitrogênio na forma de amina (Figura 9) (COSTA, 1994).

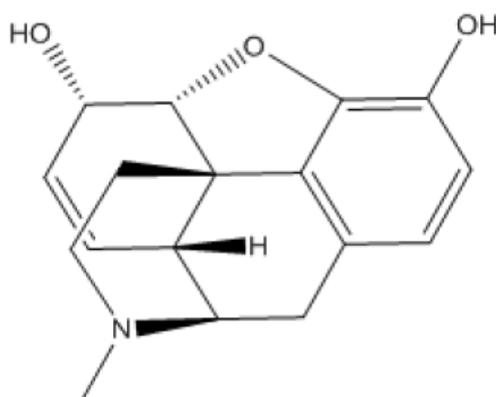


Figura 9. Exemplo de uma estrutura de alcalóide.

Fonte: Oliveira (2011)

Essas substâncias são encontradas tanto na casca quanto na madeira, e foram os primeiros compostos estudados pelos fitoquímicos (WOODS & CALNAN, 1976; GOTTLIEB & MORS, 1980; HENRIQUES et al., 2004). Sua definição, atualmente, considera os alcalóides como moléculas cíclicas e que são verdadeiros metabólitos secundários, existindo diversas classes dos mesmos. Esses compostos têm função de proteção, resultante da toxicidade elevada que conferem aos vegetais (HAGGLUND, 1964).

2.3.4.5 Heterosídeos cianogênicos

São compostos resultantes da ligação covalente formada entre uma ou mais unidades de açúcar e uma estrutura chamada aglicona (SANTOS, 2003). A planta que possui esses compostos se torna tóxica, sofre hidrólise e produz ácido cianídrico, glicose e benzaldeído (HARBORNE & WILLIAMS, 2000).

2.3.4.6 Terpenos

Segundo Souza (2007), os Terpenos são hidrocarbonetos acíclicos ou cíclicos. São derivados do produto da condensação de duas ou mais moléculas de isopropeno, podendo ser classificados de acordo com o número de unidades isopropênicas (Figura 10).

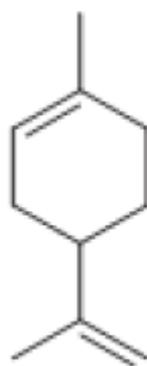


Figura 10. Exemplo de uma estrutura de terpeno.

Fonte: Oliveira (2011).

Os terpenos são os principais formadores dos óleos essenciais. Estes, por sua vez, são responsáveis por importantes atividades biológicas, como: antioxidante, antibacteriana e antifúngica (SOUZA, 2007).

2.3.4.7 Saponinas

São compostos derivados dos triterpenos tetracíclicos (Figura 11) (VICKERY; VICKERY, 1981), e sua classificação geralmente é feita de acordo com o núcleo fundamental aglicona, podendo ser denominadas saponinas esteroidais ou triterpênicas (SCHENKEL et al., 2003).

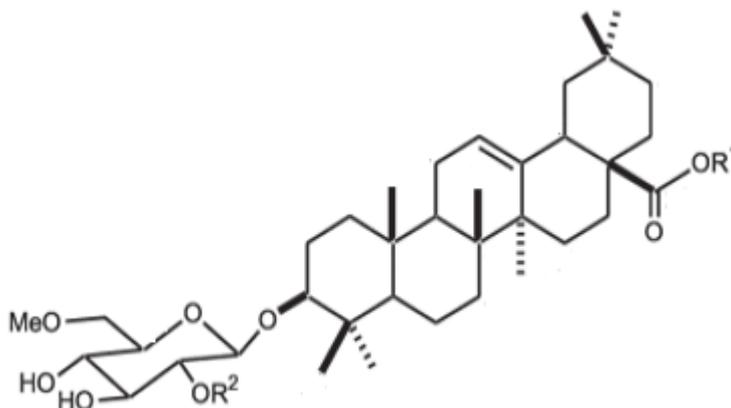


Figura 11. Estrutura de saponina triterpênica.

Fonte: Oliveira (2011)

As Saponinas, também conhecidas como saponosídeos, apresentam como características principais a capacidade de diminuir a tensão superficial de uma solução aquosa, assemelhando-se a um detergente (VINCKEN, 2007). Apesar de muito usadas na indústria farmacêutica, apresentam propriedades tóxicas ao ser humano (VICKERY & VICKERY, 1981).

2.3.4.8 Quinonas

São diversas as maneiras de se encontrar as quinonas na natureza, principalmente, nas cascas e raízes, podendo até aparecer como resultado do metabolismo de fungos (FALKENBERG et al, 2007; THOMSON, 1971).

As quinonas são anéis aromáticos (Figura 12), altamente reativa, com cor marrom-escuro. Podem responder pela reação de coloração acastanhada quando frutas ou vegetais são cortados ou injuriados (SCHMIDT, 1988).

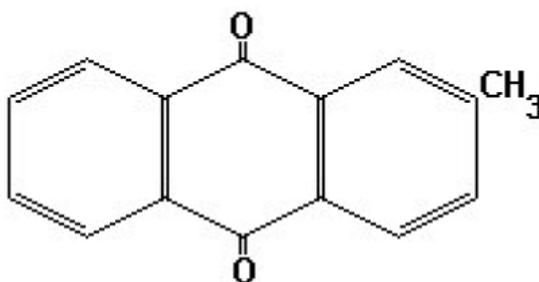


Figura 12. Exemplo da estrutura de uma quinona.

Fonte: Pastore (2004)

Sua presença na hena, *Lawsonia inermis*, planta originária da Índia e cultivada em jardins, é responsável por suas propriedades de tintura (FESSENDEN, 1982).

2.3.4.9 Esteróides

Os esteróides formam uma importante classe de compostos medicinais, à qual pertencem os hormônios, certas saponinas e alguns alcalóides. São derivados cíclicos do isopropeno, compostos complexos que possuem de 5 a 6 átomos de carbono (Figura 13). Tanto os terpenos como os esteróides apresentam atividade inseticida, repelente, fungicida, larvicida, entre outros (SOUZA, 2007).

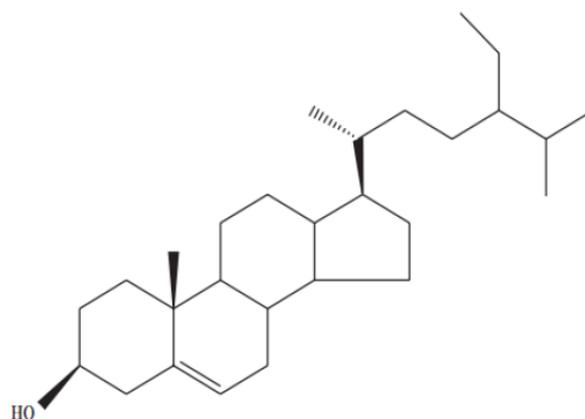


Figura 13. Exemplo da estrutura de um esteróide.

Fonte: Oliveira (2011)

2.3.4.10 Cumarinas

São substâncias fenólicas produzidas através da fusão de anéis aromáticos benzênicos com anéis α -pirona (Figura 14) (O’KENNEDY & THORNES, 1997). Segundo Namba et al. (1988), são muito conhecidas as propriedades antitrombóticas, anti-inflamatórias e vasodilatadoras dessa substância muito difundida no reino vegetal.

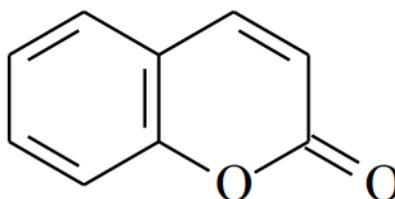


Figura 14. Estrutura química da cumarina.

Fonte: Dias (2015)

A cumarina é encontrada na forma livre ou glicosídica, em 150 diferentes espécies, distribuída por cerca de 30 famílias (PANIZZA, 1998).

A cumarina apresenta aroma característico, que se intensifica a medida que a planta vai secando e se libertando da ligação glicosídica (KEATING & O’KENNEDY, 1997).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Coleta do material

Para a constituição das amostras analisadas, foram coletadas cascas da aroeira-do-sertão no mês de maio de 2017, em reservas legais no município de São Desidério, BA. As cascas foram coletadas de forma semi-aleatória, priorizando os indivíduos saudáveis, sem contaminação por fungos, bactérias ou danificados por agentes físicos. As amostras foram previamente identificadas e armazenadas no Laboratório de Química e Bioquímica da Madeira, da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

3.2 Análise química

3.2.1 Preparação da casca livre de extrativos e determinação dos teores de extrativos

Com o auxílio do aparelho soxhlet, foram utilizados 16,00g de casca para a sua extração. O material foi disposto em um cartucho preparado a partir de um papel filtro, colocado dentro do tubo de extração e, em um balão de 100mL, foi colocado o solvente. A extração foi realizada em 48h contínuas com os solventes cicloexano, acetato de etila e metanol. Contando com um rotavapor, após esse período, o material contido no balão que continha o material solúvel foi concentrado, onde, após esse procedimento foram transferidos para um recipiente até a completa evaporação do solvente em temperatura ambiente (ABREU et al., 2006). Em todas análises, foram realizadas 3 repetições para cada tratamento.

3.3 Abordagem fitoquímica

A metodologia utilizada para a detecção dos grupos dos extrativos foi proposta por Costa et al. (1995); Matos (1997) e Rodrigues (2010). Suas análises foram realizadas a partir da casca da madeira, do extrato hidrofílico e do extrato lipofílico da casca. Em todas as análises, foram realizadas 3 repetições para cada tratamento.

3.3.1 Testes com a casca

3.3.1.1 Teste para Heterosídeos cianogênicos

Colocou-se 10g da amostra moída da casca da madeira em um recipiente com 50mL de água, 1mL de H₂SO₄ 1N e 0,1g de NaOH, mantendo-se a mistura em banho-maria por duas horas. O aparecimento da cor vermelho-castanho indica resultado positivo.

3.3.1.2 Teste para Alcalóides

A mistura do item anterior foi filtrada, e em seguida, foi adicionado NH_4OH até pH 11 na solução filtrada. Foi realizada a separação das bases orgânicas através da adição de éter:clorofórmio (3:1), fazendo a reserva da fase aquosa da solução. As bases orgânicas foram reextraídas com HCl 0,1N, sendo a solução aquosa ácida dividida em dois tubos de ensaio. Em cada um desses tubos, foram adicionadas três gotas dos reagentes Mayer e Dragendorff. O resultado positivo é indicado por precipitado floculoso em pelo menos um dos tubos, evidenciando a presença de alcalóides.

3.3.2 Testes com o extrato hidroalcoólico

3.3.2.1 Teste para fenóis e taninos

Em um tubo de ensaio, foram adicionados 2mL de solução preparada a partir do extrato e adicionou-se 3 gotas de FeCl_3 e observou-se a reação: o surgimento de precipitados azul e/ou vermelho indicam fenóis, precipitado azul indica taninos pirogálicos, e verde, taninos condensados.

3.3.2.2 Teste para antocianinas, antocianidinas e flavonóides

Em três tubos, contendo 2mL de solução preparada a partir do extrato, condicionou-se um deles a pH 3, outro a pH 8,5 e o terceiro a pH 11 e observou-se o aparecimento de cores, como demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2. Reações do extrato para identificação de antocianinas, antocianidinas, flavonas, flavonóis, xantonas, chalconas, auronas e flavanonóis.

Contituíntes	pH 3	pH 8,5	pH 11
Antocianinas e antocianidinas	Vermelho	Lilás	Azul
Flavonas, flavonóis e xantonas	-	-	Amarelo
Chalconas e auronas	Vermelho	-	Vermelho Púrpura
Flavanonóis	-	-	Vermelho Laranja

3.3.2.3 Teste para leucoantocianidinas, catequinas e flavanonas

Em outros dois tubos de ensaio, contendo 2mL de solução preparada a partir do extrato, foram inseridos HCl (para obter pH1-3) e no outro NaOH (para obter pH 11). Após a

adição, realizou-se o aquecimento em banho-maria e observou-se o aparecimento de cores, como demonstra a Tabela 3.

Tabela 3. Reações do extrato para identificação de leucoantocianidinas, catequinas, e flavonas

Constituintes	pH 1-3	pH 11
Leucoantocianidinas	Vermelho	-
Catequinas	Pardo-amarelado	-
Flavonas	-	Vermelho-laranja

3.3.2.4 Teste para flavonóis, flavanonas e xantonas

Adicionou-se em outro tubo 2mL da solução preparada a partir do extrato, pedaços de fita de magnésio e 0,5 mL de HCl concentrado. O resultado positivo é indicado pela cor vermelha, que confirma a presença destas substâncias.

3.3.2.5 Teste para esteróides e triterpenoides

A partir de 2mL da solução preparada do extrato, foi feita a reextração com clorofórmio. Em seguida, foram adicionados 1mL de anidrido acético e três gotas de H₂SO₄ concentrado. O resultado positivo pode aparecer de duas formas, cor azul seguida de verde (esteróides livres) e cor parda até vermelha (triterpenóides pentacíclicos livres).

3.3.2.6 Teste para saponinas

Uma pequena quantidade do extrativo foi adicionada à 2 ml de água destilada em um tubo de ensaio. Essa solução foi agitada vigorosamente por 2 minutos. A presença de saponinas é confirmada através do aparecimento de espuma persistente.

3.3.2.7 Teste para resinas

O extrato bruto foi obtido com etanol e, em seguida, foram colocados 3 mL dessa solução em um tubo de ensaio, ao qual adicionou-se água destilada e posteriormente foi agitado. O resultado positivo é indicado por aparecimento de precipitado floculoso aglomerado.

3.3.2.8 Teste para alcalóides

A partir de 2 mL da solução obtida do extrato, foi adotado o mesmo procedimento do item 3.3.1.2. O resultado positivo é indicado pelo aparecimento de precipitado floculoso.

3.3.3 Testes com o extrato lipofílico

3.3.3.1 Separação das bases orgânicas

Com o auxílio de um funil de separação, foram retiradas as bases orgânicas da solução obtida do extrato com HCl 0,1N e água. A fase aquosa foi alcalinizada com NH₄OH, gota a gota, e as bases orgânicas foram extraídas com solução éter:clorofórmio, reservando-se a fase aquosa e fazendo a separação da solução éter:clorofórmio em duas porções iguais. Retomaram-se as bases contidas na metade da solução éter:clorofórmio com HCl 1N, por meio de agitação, em três porções sucessivas de 5 mL de HCl, também em funil de separação. A fase aquosa foi reservada para a realização dos testes a seguir.

3.3.3.2 Teste para alcalóides

A partir da solução ácida do item anterior, acrescentaram-se 3 gotas dos reagentes de Dagendorff e Mayer. O resultado positivo é indicado pela formação de precipitado floculoso.

3.3.3.3 Separação dos ácidos fortes

Retomou-se o extrato privado de bases e o mesmo foi tratado, em funil de separação, com 4 mL NaHCO₃ a 2% e 2 mL de água destilada. A fase orgânica foi reservada para a separação dos ácidos fracos e fenóis. As soluções aquosas foram aciduladas e os ácidos livres, retomados com 3 lavagens sucessivas com 2 mL; 1,5 mL; 1 mL de éter etílico. A solução etérea foi liberada dos ácidos com 2 mL de água destilada, filtrada e foram realizados os testes a seguir.

3.3.3.4 Separação dos ácidos fracos e fenóis

Retomou-se a fase orgânica obtida no item separação de ácidos fortes. Com o auxílio de um funil de separação, foi extraído os ácidos fracos e fenóis com 3 porções sucessivas de 4 mL; 3 mL e 2 mL de NaOH e 1 de 5 mL de água destilada. Acidulou-se a fase aquosa até pH 2-3, fazendo a adição de HCl concentrado. Em seguida, foi realizada a extração dos ácidos e fenóis livres com 3 lavagens sucessivas de 2 mL de éter etílico. A fase orgânica foi lavada com água destilada e preparada para os testes a seguir.

3.3.3.5 Teste para constituintes fenólicos

Metade da solução etérea obtida no item anterior foi seca e após foi redissolvida com 8 mL de álcool. Em seguida, foram aplicados os testes descritos no item 3.3.2.1; 3.3.2.2; 3.3.2.3 e 3.3.2.4. O resultado positivo indica a presença de um ou mais dos seguintes constituintes: fenóis, catequinas e flavonóides.

3.3.3.6 Teste para hidroxiantraquinonas e cumarinas

Aplicou-se ao restante da solução etérea os testes descritos a seguir. Resultados positivos indicam a presença de antraquinonas e cumarinas.

3.3.3.7 Teste para antraquinonas

Em 2 mL da solução etérea adicionou-se 1 mL de NaOH e observou-se o aparecimento de fases. A cor vermelha na fase aquosa alcalina, indica presença de hidroxiquinonas.

3.3.3.8 Teste para Cumarina

Em um papel filtro, foram feitas duas manchas e em uma delas, aplicou-se uma gota de KOH 1N. As manchas foram parcialmente cobertas e expostas à luz ultravioleta (UV). Depois de 2 minutos, descobriram-se as manchas e as observaram. A fluorescência azulada forte na mancha alcalinizada indica presença de cumarina.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a análise de prospecção fitoquímica, foi possível detectar alguns componentes químicos presentes na casca da aroeira-do-sertão (Tabela 4). Segundo Matos (1997), a prospecção química de produtos naturais tem por objetivo imediato o esclarecimento e registro dos constituintes resultantes do metabolismo secundário dos seres vivos.

Tabela 4. Classes metabólicas presentes nos testes realizados com a casca, extrato hidrofílico e extrato lipofílico da aroeira-do-sertão.

Constituintes	Casca	Extrato hidrofílico	Extrato lipofílico
Heterosídeos cianogênicos	-	NR	NR
Alcalóides	+	+	+
Taninos	NR	+	-
Fenóis	NR	-	-
Antocianinas e Antocianidinas	NR	-	-
Flavonas, Flavonóis, Xantonas	NR	-	-
Chalconas, Auronas	NR	-	-
Flavanonóis	NR	+	-
Leucoantocianidinas	NR	-	-
Catequinas	NR	-	-
Flavanonas	NR	+	-
Flavonóis, Flavanonas, Flavanonóis e Xantonas	NR	+	-
Esteróides	NR	-	-
Triterpenóides	NR	+	-
Saponinas	NR	-	NR
Resinas	NR	-	NR
Antraquinonas	NR	NR	-
Cumarinas	NR	NR	-

Legenda: + = positivo; - = negativo; NR = não realizado

Na presente pesquisa, não houve indícios da presença na casca de aroeira do sertão e nos seus extratos de heterosídeos cianogênicos, resinas e antraquinonas (Tabela 4). Numa pesquisa realizada por Bessa (2012), também não há citações sobre a presença desses componentes químicos para a aroeira-do-sertão.

Os testes fitoquímicos para a identificação de taninos no extrato hidrofílico da casca da aroeira-do-sertão resultaram na formação de precipitado de coloração azul, indicando o resultado positivo (Figura 15) (Tabela 4). Os taninos possuem a capacidade de precipitar celulose, pectinas e proteínas, sendo definidos como substâncias fenólicas solúveis em água, com propriedades farmacológicas e antimicrobiana (SIMÕES, 2010). Além da aroeira-do-sertão, foram encontrados taninos e derivados fenólicos, em outras espécies do cerrado, como por exemplo em *Nadenanthera colubrina* (Vell.) Brenan (Mimosaceae) que podem ser coerentes com o uso dessas espécies como anti-inflamatório, cicatrizante e para problemas de rins, estômago e aparelho urinário (SOUZA, 2006), sendo empregado também no combate à diarreia, hipertensão arterial, reumatismo, hemorragias, feridas e queimaduras (SIMÕES, 2004).

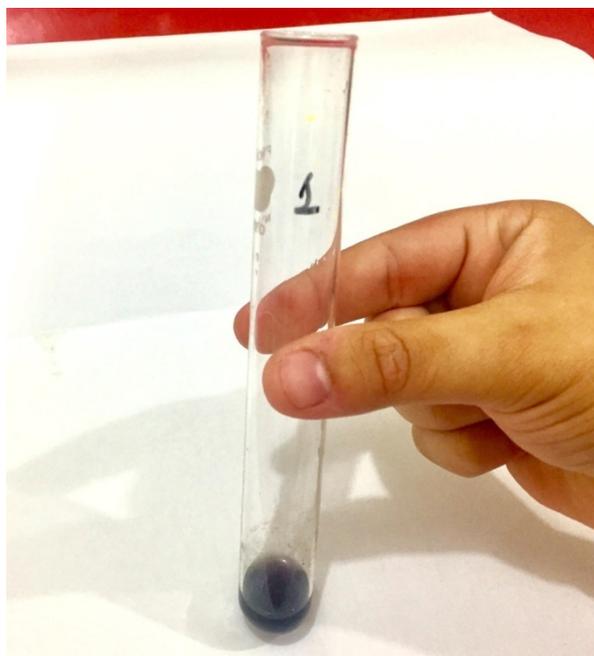


Figura 15. Precipitado de coloração azul evidenciando a presença de taninos.

No teste para antocianinas, antocianidinas e flavonóides foi detectada apenas a presença de flavanonóis, através da coloração vermelho-laranja (Figura 16) (Tabela 4).

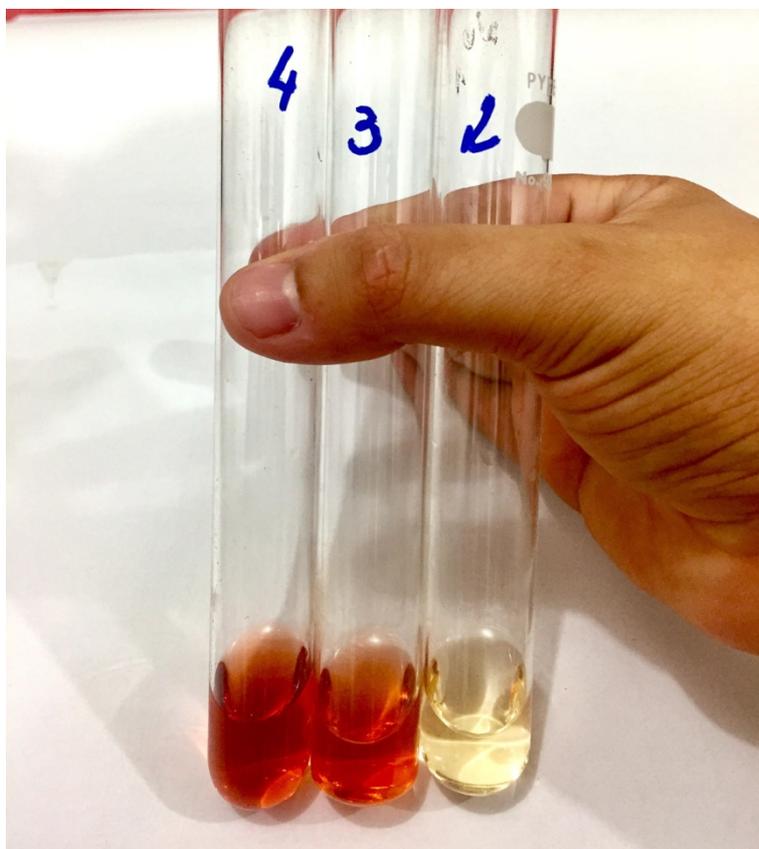


Figura 16. Resultado positivo para flavanonóis (tubo de ensaio 4).

Já na avaliação da presença de leucoantocianidinas, catequinas e flavanonas foi evidenciado, em pH 11, a presença de flavanonas, também através da coloração vermelho-laranja (Figura 17).

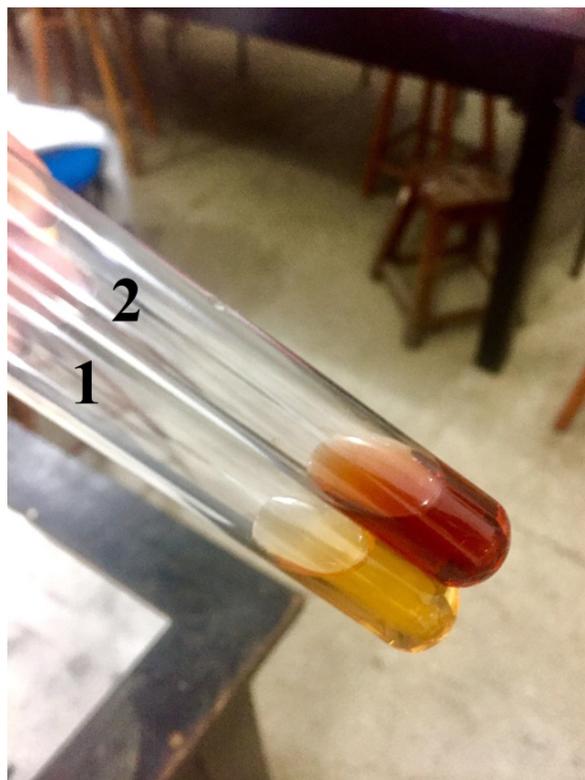


Figura 17. Resultado positivo para flavanonas (tubo de ensaio 2).

Os flavonóides detectados em meio básico, ou seja, flavonóis, flavanonas, flavanonois e xantonas, foram encontrados, também, nos extratos hidrofílicos. O resultado positivo foi obtido através da coloração vermelha (Figura 18).

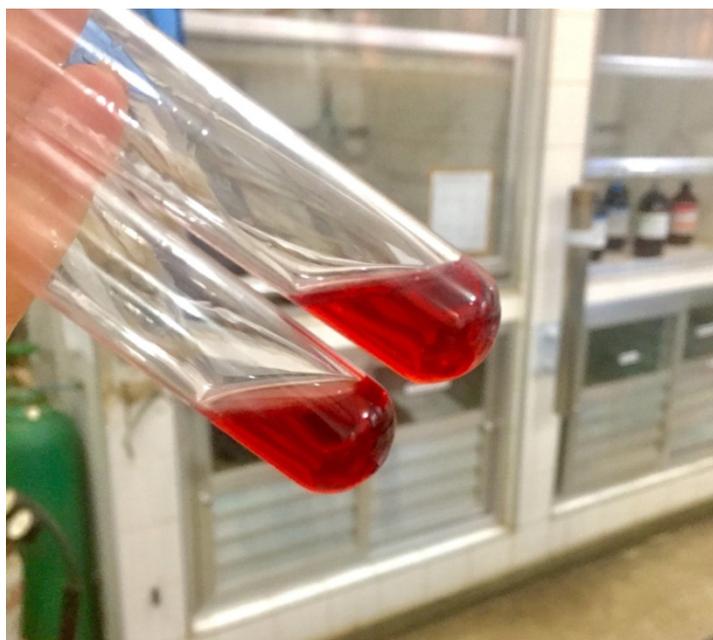


Figura 18. Resultado positivo para flavonóis, flavanonas, flavanonois e xantonas.

Os compostos fenólicos (flavanonóis, flavanonas, flavonóis, flavanonas, flavanonois e xantonas) correspondem à classe de metabólitos secundários na qual se encontra a maior parte dos compostos com atividade alelopática (RICE, 1984), afetando a elasticidade da parede celular, além de bloquear a respiração mitocondrial, por exemplo (WEIR et al., 2004). Além disso, esses compostos possuem associações ao tratamento de diversas doenças crônico-degenerativas como diabetes, câncer e processos inflamatórios, inibindo também o risco das doenças cardiovasculares (ROCHA et al., 2011).

Os componentes fenólicos são incluídos na categoria de interruptores de radicais livres, sendo muito eficientes na prevenção da autooxidação (SHAHIDI et al., 1992).

Os efeitos alelopáticos podem ser mediados pela presença de grupos fenólicos como por exemplo, das cumarinas (BARATTO et al., 2008). Essas são apontadas como inibidoras potentes, tanto do crescimento de plantas como da germinação de sementes (RICE, 1984; WILLIS, 2010). Entretanto, não foram registradas quantidades significativas que justificassem a presença de cumarinas nas amostras do extrato lipofílico da casca da aroeira-do-sertão.

Pode-se verificar a presença de alcalóides nos testes com a casca, com extrato hidrofílico e lipofílico (Tabela 4). O resultado positivo foi obtido após surgimento de precipitado floculoso, depois da adição do reagente de Dragendorff (Figura 19). Esses componentes químicos (alcalóides) correspondem aos principais agentes terapêuticos naturais com ação anestésica, analgésica, psico-estimulantes, neurodepressores, entre outras atividades farmacológicas (HENRIQUES et al., 2004).

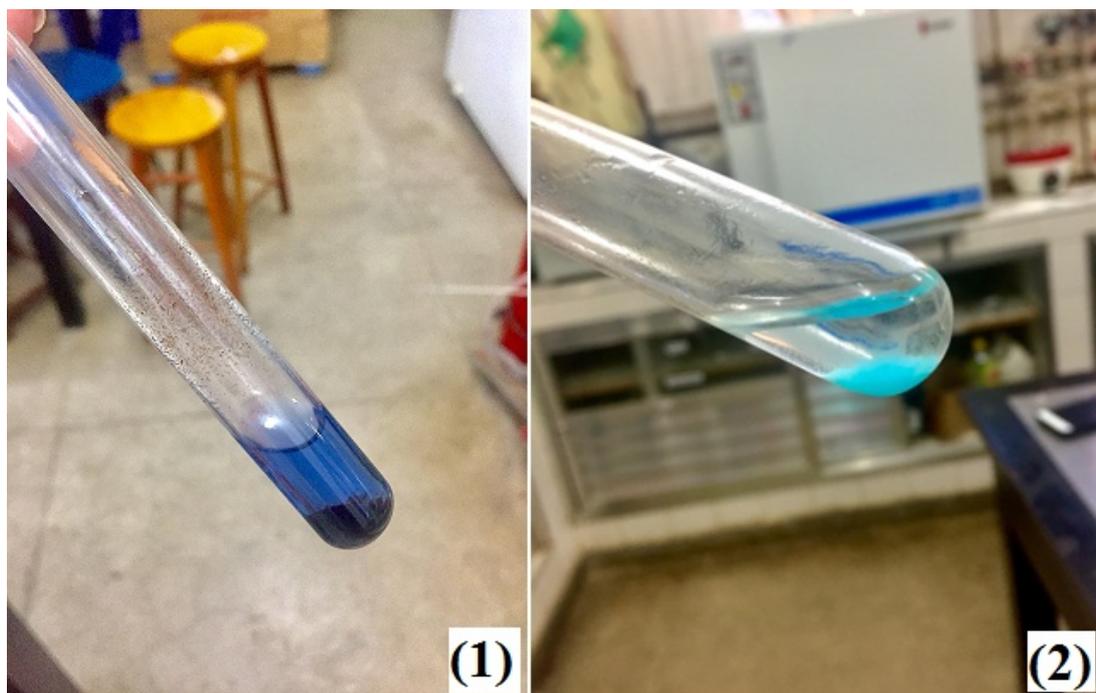


Figura 19. Resultados positivos para alcalóides. (1) Extrato hidrofílico; (2) Extrato lipofílico.

No teste para esteróides e triterpenóides, foi obtido o resultado positivo para triterpenóides através da coloração parda avermelhada (Figura 20). Nas últimas duas décadas diversas pesquisas vêm sendo realizadas, atribuindo a esses compostos uma ampla atividade

biológica como: hemolítico, anti-inflamatório, antibactericida, antifúngico e antiviral (FRANCIS et al., 2002; DZUBACK et al., 2006).



Figura 20. Teste positivo para triterpenóides.

Pela ausência de espuma abundante e persistente, foi considerado negativo o teste para saponinas. As saponinas são compostos que apresentam propriedades detergentes e surfactantes. Nas plantas que as produzem, estas apresentam funções como regulação do crescimento, defesa contra insetos e patógenos. Dentre seus efeitos no organismo humano destacam-se os antioxidantes, em que se ligam a sais biliares e colesterol no tubo digestivo, impedindo sua absorção. Além disso, possuem ação citotóxica atuando contra células tumorais (SCHENKEL et al., 2003).

Silva (2010), ao estudar aroeira do sertão encontrou em seus testes a presença de saponinas, porém, o mesmo autor afirma que as diferenças encontradas nos metabólitos de planta de uma mesma espécie se devem a inúmeros fatores, como a sazonalidade, o tipo de solo no qual a planta foi cultivada, disponibilidade hídrica, oferta de nutrientes, sais minerais, ritmo circadiano, fase de desenvolvimento, temperatura, radiação ultravioleta, altitude, indução por estímulos mecânicos ou ação de patógenos.

5. CONCLUSÕES

A prospecção fitoquímica permitiu a identificação de diversas classes de metabólitos secundários presentes na casca de aroeira do sertão.

O estudo fitoquímico é um desafio a ser realizado pela comunidade científica, uma vez que o uso de espécies florestais pode fornecer informações relevantes acerca da presença de metabólitos secundários nas plantas, para que assim possa chegar ao isolamento de princípios ativos importantes na produção de novos fitoterápicos.

Estudos posteriores podem ser executados, a fim de identificar os princípios ativos (a nível molecular), para buscar sintetizá-los ou potencializar sua ação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Heber dos Santos; OERTEL, Andréia da Costa. Estudo químico da lignina de *Paullinia rubiginosa*. 1999.

ALMEIDA-CORTEZ, J. S. et al. Caatinga: coleção biomas do Brasil. **Harbra. São Paulo**, 2007.

ALMEIDA, SP de et al. Cerrado: espécies vegetais úteis. **Planaltina: Embrapa-CPAC**, v. 464, 1998.

AMARAL, Eni Aparecida; DA SILVA, Regildo Márcio Gonçalves. AVALIAÇÃO DA TOXIDADE AGUDA DE ANGICO (*ANADENANTHERA FALCATA*), PAU-SANTO (*KILMEYERA COREACEA*), AROEIRA (*MYRACRODRUON URUNDEUVA*) E CIPÓ-DE-SÃO-JOÃO (*PYROSTEGIA VENUSTA*), POR MEIO DO BIOENSAIO COM *ARTEMIA SALINA*.

ANDRADE, M.W. et al. Micropropagação da aroeira (*Myracrodruon urundeuva* Fr. All.). **Ciência e agrotecnologia**, v.24, n.1, p.74-180, 2000.

BARATTO, Leopoldo et al. Investigação das atividades alelopática e antimicrobiana de *Mikania laevigata* (Asteraceae) obtida de cultivos hidropônico e tradicional. **Rev Bras Farmacogn**, v. 18, n. 4, p. 577-82, 2008.

BARROSO, Graziela Maciel. Sistemática de angiospermas do Brasil. 1984.

BARROSO, Graziela Maciel. Sistemática de angiospermas do Brasil. 1991.

BESSA, N. G. F. et al. Prospecção fitoquímica preliminar de plantas nativas do cerrado de uso popular medicinal pela comunidade rural do assentamento vale verde-Tocantins. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 15, n. 4, p. 692-707, 2013.

CINTRA, T. C. **Avaliações energéticas de espécies florestais nativas plantadas na região do Médio Paranapanema, SP. 2009, 84 f.** 2009. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado Ciências Florestais), ESALQ, Piracicaba.

COSTA, A. F. Farmacognosia. III vol. 1994.

DA COSTA, Alexandre Sylvio Vieira et al. Identificação de substâncias secundárias presentes em leguminosas utilizadas como adubo verde. **Ceres**, v. 42, n. 244, 2015.

DIAS, Ana Rita da Silva Vargas et al. **Cumarinas: origem, distribuição e efeitos tóxicos.** 2015. Tese de Doutorado.

DIAS, S. M. C. Interações entre plantas, insetos e outros seres. Aulas apresentadas no Curso de Formação Continuada em Serviço de Educadores do Ensino Médio – Curso de Extensão Universitária, realizado no Instituto Biológico de São Paulo, 2000.

DZUBAK, Petr et al. Pharmacological activities of natural triterpenoids and their therapeutic implications. **Natural product reports**, v. 23, n. 3, p. 394-411, 2006.

ESAU, Katherine; DE MORRETES, Berta Lange. Anatomia das plantas com sementes. 1974.

FALKENBERG, M. B. Quinonas. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5. ed. Porto Alegre: UFRGS; Florianópolis:UFSC, 2007. cap. 25, p. 657-684.

FENGEL, Dietrich; WEGENER, Gerd (Ed.). **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Walter de Gruyter, 1989.

FENGEL, Dietrich; WEGENER, Gerd (Ed.). **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Walter de Gruyter, 1984.

FESSENDEN, R. J.; FESSENDEN, J. S. Organic Chemistry Willard Grant Press. **Boston, Mass**, 1982.

FIGUEIRÔA, Joselma Maria de; BARBOSA, Dilosa Carvalho de Alencar; SIMABUKURO, Eliana Akie. Crescimento de plantas jovens de *Myracrodruon urundeuva* Allemão (Anacardiaceae) sob diferentes regimes hídricos. **Acta Botanica Brasilica**, 2004.

FOELKEL, C. E. B. Estrutura da madeira. **Belo Oriente: Cenibra**, 1977.

FRANCIS, George et al. The biological action of saponins in animal systems: a review. **British journal of Nutrition**, v. 88, n. 6, p. 587-605, 2002.

GLASSER, Wolfgang G.; NORTHEY, Robert A.; SCHULTZ, Tor P. (Ed.). **Lignin: historical, biological, and materials perspectives**. American Chemical Society, 1999.

GOBBO-NETO, Leonardo; LOPES, Norberto P. Plantas medicinais: fatores de influência no conteúdo de metabólitos secundários. **Química nova**, v. 30, n. 2, p. 374, 2007.

GOSMANN, G. et al. Farmacognosia: da planta ao medicamento. **Quinta edição. Editora da Universidade Federal Sao Carlos. Brasil**, 2003.

GUARIM NETO, Germano; MORAIS, RG de. Recursos medicinais de espécies do cerrado de Mato Grosso: um estudo bibliográfico. **Acta Botanica Brasilica**, v. 17, n. 4, p. 561-584, 2003.

GURGEL-GARRIDO, LM do A. et al. Efeitos do sombreamento no crescimento da aroeira-*Myracrodruon urundeuva* Fr. All. **Revista do Instituto Florestal**, v. 9, n. 1, p. 47-56, 1997.

GOTTLIEB, Otto R.; MORS, Walter B. Potential utilization of Brazilian wood extractives. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 28, n. 2, p. 196-215, 1980.

HACHMI, M. H. Wood-cement chemical relationships. **For Prod Res Soc**, v. 1, p. 43-47, 1989.

HÄGGLUND, Erik. **Chemistry of wood**. Academic Press, 1964.

HARBORNE, Jeffrey B.; BAXTER, Herbert; WEBSTER, Francis X. Phytochemical dictionary: A handbook of bioactive compounds from plants. **Journal of Chemical Ecology**, v. 20, n. 3, p. 815-818, 1995.

HARBORNE, J. B. *Methods in Plant Biochemistry, Plant Phenolics*. 1989.

HARBORNE, Jeffrey B.; WILLIAMS, Christine A. Advances in flavonoid research since 1992. **Phytochemistry**, v. 55, n. 6, p. 481-504, 2000.

HARKIN, John M.; ROWE, John Westel. *Bark and its possible uses*. 1971.

HENRIQUES, Amélia T. et al. Alcalóides: generalidades e aspectos básicos. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**, v. 5, p. 765-792, 2004.

INGKANINAN, K.; HERMANS-LOKKERBOL, A. C. J; VERPOORTE, R.; Comparison of some centrifugal partition chromatography systems for a general separation of plant extracts. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies** v.22, n. 6, p. 885-896, 1999.

JOSEPH, Baby; PRIYA, R. Mini. Bioactive Compounds from Endophytes and their Potential in. **American Journal of biochemistry and Molecular biology**, v. 1, n. 3, p. 291-309, 2011.

KEATING, G. J.; O'KENNEDY, R. The chemistry and occurrence of coumarins. **Coumarins: biology, applications and mode of action. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY**, p. 348, 1997.

KLOCK, Umberto et al. Química da madeira. **Curitiba: UFPR**, v. 3, 2005.

KLOCK, U. **Qualidade da madeira juvenil de Pinus maximinoi HE Moore. 2000. 275 f.** 2000. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Ciências Florestais)-Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

LEPAGE, E. S. Química da madeira. **Manual de preservação de madeiras. São Paulo: IPT**, v. 1, p. 69-97, 1986.

LIMA, Silvia Regina et al. ESTUDO DOS CONSTITUINTES MACROMOLECULARES, EXTRATIVOS VOLÁTEIS E COMPOSTOS FENÓLICOS DA MADEIRA DE CANDEIA; Moquinia polymorpha (LESS.) DC. **Ciência Florestal**, v. 17, n. 2, 2007.

LORENZI, H. Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. Nova odessa: Instituto Platarum, 2000.

LORENZI, Harri. Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. **Nova Odessa: Editora Plantarum 352p.-col. illus.. Por Geog**, v. 4, 1992.

LORENZI, Harri; MATOS, Francisco J.; FRANCISCO, J. Matos. **Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas.** 2002.

MACHADO, Alessandra Cury et al. Evaluation of tissue reaction to Aroeira (*Myracrodruon urundeuva*) extracts: a histologic and edemogenic study. **Journal of Applied Oral Science**, v. 20, n. 4, p. 414-418, 2012.

MATOS, FJ de A. **Introdução à fitoquímica experimental.** edições UFC, 1997.

MELLO, JPC; SANTOS, S. C. Em Farmacognosia: da planta ao medicamento; Simões, CMO; Schenckel, EP, orgs. **UFSC: Porto Alegre**, 2010.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; QUEIROZ, C. R. A. A. Studies on polyphenols of *Myracrodruon urundeuva* wood. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, n. 6, p. 447-452, 1999.

MOREIRA, Déborah Luíza; GUARIM-NETO, Germano. Los usos múltiples de las plantas de Sabana: un estudio de la comunidad" Sitio Pindura", Rosário Oeste, Mato Grosso, Brasil. **Polibotánica**, n. 27, p. 159-190, 2009.

MASSON, G.; MOUTOUNET, M.; PUECH, J. L. Ellagitannin content of oak wood as a function of species and of sampling position in the tree. **American journal of enology and viticulture**, v. 46, n. 2, p. 262-268, 1995.

MOTA, Graciene da Silva et al. Características anatômicas e ecológicas de casca e madeira de *Anadenanthera*.

NAMBA, Tsuneo et al. Studies on cardio-active crude drugs; I. Effect of coumarins on cultured myocardial cells. **Planta medica**, v. 54, n. 04, p. 277-282, 1988.

NOZELLA, Eduardo Fernando. **Determinação de taninos em plantas com potencial forrageiro para ruminantes**. 2001. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

O'KENNEDY, R.; THORNES, R. D.; Coumarins: biology, applications and mode of action. **Jone Wiley and Sons**, 1997.

OLIVEIRA, Elian Meneses. Avaliações não destrutivas para o monitoramento de madeiras submetidas a fungos apodrecedores. 2016.

OLIVEIRA, Luciana Santos de. Estudo Químico e Biológico da Madeira de lei *Hymenolobium petraeum* (Angelim pedra). 2011.

PANIZZA, S. **Plantas que Curam-Cheiro de Mato, Ibrasa**. ISBN 85-3480067-7, São Paulo, Brazil, 1998.

PASTORE, Tereza Cristina Monteiro. Estudos do efeito da radiação ultravioleta em madeiras por espectroscopias raman (FT-RAMAN), de refletância difusa no infravermelho (DRIFT) e no visível, 2004.

PENEDO, Waldir Resende. Uso da madeira para fins energéticos. 1980.

PETROVICK, P.R. (org.). **Farmacognosia: da Planta ao Medicamento**. 5.ed. Porto Alegre: Editora Universidade, UFRGS, p.403, 2003.

PHILIPP, Paul; D'ALMEIDA, M. L. O. Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. **São Paulo: ITP**, 1988.

PONCSÁK, Sándor et al. Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (*Betula papyrifera*). **Wood Science and Technology**, v. 40, n. 8, p. 647-663, 2006.

QUEIROZ, Carla Regina Amorim dos Anjos; DE MORAIS, Sérgio Antônio Lemos; DO NASCIMENTO, Evandro Afonso. Caracterização dos taninos da aroeira-preta (*Myracrodruon urundeuva*) Characterization of aroeira-preta (*Myracrodruon urundeuva*) wood tannins. **Revista Árvore**, v. 26, n. 4, p. 493-497, 2002.

RIBEIRO, Yllian Banchieri. Solubilidade da madeira de Eucalyptus por meio da espectroscopia no infravermelho próximo.

RICE, E. L. Allelopathy. *Physiological Ecology*. 1984.

ROCHA, Wesley Silveira et al. Compostos fenólicos totais e taninos condensados em frutas nativas do cerrado. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n. 4, p. 1215-1221, 2011.

RODRIGUES, R. R. A sucessão florestal. **Ecologia e preservação de uma floresta tropical urbana: Reserva de Santa Genebra. Campinas: UNICAMP**, p. 30-36, 1995.

ROWEL, R. *The Chemistry of solid wood*. Washington DC: Department of Agriculture – USDA, Forest Service, p.314-318, 1987.

ROWELL, Roger M. 14. Chemical modification of wood. **Handbook of wood chemistry and wood composites**, v. 381, 2005.

SÁ, Roberto Araújo. Constituintes químicos da madeira-de-lei *Myracrodruon urundeuva* com propriedades antioxidantes e ação contra Fungos, Bactérias e Insetos. 2008.

SANSÍGOLO, C. A. Deslignificação em metanol-água de. **Eucalyptus globulus**.

SANTIN, D. A. **Revisão taxonomica do genero Astronium Jacq. e revalidação do genero Myracrodruon FR. Allem (Anacardiaceae)**. Universidade Estadual de Campinas, 1989.

SANTOS, R. S. Metabolismo Básico e Origem dos Metabólitos Secundários. IN: Farmacognosia: da planta ao Medicamento. **Porto Alegre-Florianópolis: Ed. Universidade UFRGS ed. Da UFSC**, p. 323-350, 1999.

SANTOS, RI dos. Metabolismo básico e origem dos metabólitos secundários. **SIMÕES, CMO; SCHENKEL, EP; GOSMANN, G.; MELLO, JCP**, p. 403, 2004.

SARTORI, Caroline Junqueira et al. Estudos químicos e anatômicos de cascas de clones de Eucalyptus.

SHAHIDI, Fereidoon; JANITHA, P. K.; WANASUNDARA, P. D. Phenolic antioxidants. **Critical reviews in food science & nutrition**, v. 32, n. 1, p. 67-103, 1992.

SIMÕES, M. O. Schenkel. EP; Gosmann, G.; Mello, JCP et al. Farmacognosia: da planta ao medicamento. **Editores da Universidade UFSC**, v. 2..

SCHENKEL, Eloir Paulo; GOSMANN, Grace; ATHAYDE, Margareth Linde. Saponinas. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**, v. 5, p. 711-740, 2003.

SCHMIDT, Hans. Phenol oxidase (EC 1.14. 18.1) a marker enzyme for defense cells. **Progress in histochemistry and cytochemistry**, v. 17, n. 3, p. III1-VI186, 1988.

SILVA, LM da C. Desenvolvimento de biossensores eletroquímicos para fenol e uréia com foco na aplicação ambiental. **Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro**, p. 154, 2011.

SILVA, Nádya Livia Amorim; MIRANDA, Francisco Alberto Alencar; DA CONCEIÇÃO, Gonçalo Mendes. Triagem Fitoquímica de Plantas de Cerrado, da Área de Proteção Ambiental Municipal do Inhamum, Caxias, Maranhão. **Scientia Plena**, v. 6, n. 2, 2010.

SILVA, Vanessa Lopes et al. Caracterização de ligninas de Eucalyptus spp. pela técnica de pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas. 2006.

SILVERIO, Flaviano Oliveira. Caracterização de extrativos de madeira de eucalyptus e depósitos de pitch envolvidos na fabricação de celulose e papel. 2008.

SJOSTROM, Eero. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. Elsevier, 1981.

SOUZA, S. M. C. et al. Antiinflammatory and antiulcer properties of tannins from Myracrodruon urundeuva Allemão (Anacardiaceae) in rodents. **Phytotherapy Research**, v. 21, n. 3, p. 220-225, 2007.

SOUZA, Tiago Juliano Tasso de et al. Composição química e atividade antioxidante do óleo volátil de Eupatorium polystachyum DC. **Revista brasileira de farmacognosia. São Paulo, SP. Vol. 17, n. 3 (Jul./Set. 2007), p. 368-372**, 2007.

TAIZ, Lincoln; ZEIGER, Eduardo. Fisiologia vegetal. In: **Fisiologia vegetal**. Artmed, 2009.

THOMSON, R. **Naturally occurring quinones**. Elsevier, 1971

. VIANA, G. S. B. et al. Aroeira-do-sertão (Myracrodruon urundeuva Fr. All.): estudo botânico, farmacognóstico, químico e farmacológico. **Fortaleza: UFC**, 1995.

VICKERY, Margaret L. et al. **Secondary plant metabolism**. Macmillan Press., 1981.

VINCKEN, Jean-Paul et al. Saponins, classification and occurrence in the plant kingdom. **Phytochemistry**, v. 68, n. 3, p. 275-297, 2007.

WATSON, L.; DALLWITZ, M. J. The families of flowering plants: descriptions, illustrations, identification, and information retrieval. Version: 14th December 2000. **biodiversity. uno. edu/delta**, 1992.

WEIR, Tiffany L.; PARK, Sang-Wook; VIVANCO, Jorge M. Biochemical and physiological mechanisms mediated by allelochemicals. **Current opinion in plant biology**, v. 7, n. 4, p. 472-479, 2004.

WILLIS, Rick J. **The history of allelopathy**. Springer Science & Business Media, 2010.

WOODS, Brian; CALNAN, Charles D. Toxic woods. **British Journal of Dermatology**, v. 94, n. s13, p. 1-1, 1976.

ZANON, Ricardo Basso. Metabólitos secundários em *Vernonia tweediana* Baker. **Centro de Ciências da Saúde, Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, Brasil.[Links]**, 2006.