III CBCTEM
Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira
Florianópolis - 2017

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

Gabriela Fontes Mayrinck Cupertino[1]
Natália Dias de Souza[1]
Ana Carolina Lindolfo de Oliveira[1]
Ananias Francisco Dias Júnior[2]
Isabella Dias de Carvalho[1]

[1] Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
[2] Universidade de São Paulo

III CBCTEM
Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira
Florianópolis - 2017

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

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*. 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 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) permite elucidar as estruturas moleculares de várias substâncias incluindo as que existem na madeira. Este trabalho teve como objetivo através da técnica de RMN de ^{13}C, identificar a espécie *Corymbia citriodra* 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 ^{13}C.

COMPARATIVE STUDY OF *Corymbia Citriodor* WOOD CLASSIFICATION BY ^{13}C NMR.

Abstract:. The classification of the gender *Eucalyptus* is relatively complex, because the species of that gender present 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 in now denominated *Corymbia citriodora*. The known techniques of systematic and wood anatomy (anatomy of wood) many times demand specialist that are relatively scarce; to know the genoma 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. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) allows to elucidate the molecular structures of several substances including the ones that occur inthe wood. This work had the objective of identifying the species *Corymbia citriodra* through the technique of NMR ^{13}C. Using the ghastly 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.

Keywords: Wood identification, *Corymbia citriodora*, ^{13}C NMR

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 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 de estas madeiras possuírem preço competitivo, comparado à 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 *Corymbia*, 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 (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.*

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 identificação botânica através de métodos usuais, muitas vezes esbarra 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.*

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).

Esse trabalho teve como objetivo verificar se a espécie estudada apresenta sinais característicos do gênero *Eucalyptus* ou não, através da avaliação do perfil espectral de RMN de 13C do extrato utilizado.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção e processamento do material

A madeira utilizada foi proveniente do povoamento florestal da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro no município de Seropédica-Rj. 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).

Tabela 1. CAP dos indivíduos da espécie *Corymbia citriodora*.

Árvore	Posição do disco	CAP (cm)
1	DAP	106
2	DAP	95
3	DAP	104
4	DAP	95

CAP (Circunferência à altura do peito).

2.2 Preparo e confecção dos corpos de prova

Nos discos obtidos de cada árvore, foram identificadas as regiões da casca, do alburno, da zona de transição e do cerne (Figura 1-A). 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 deque, 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 com (3 cm de comprimento e 0,6 mm de espessura (Figura 1-B). Utilizando-se um moinho de facas do tipo Willey (Figura 1- C), 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 60 ASTM).

Figura 1. 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 (Figura 1 – A); Ferramenta de corte utilizado para a obtenção dos cavacos de madeira (Figura 1 - B); Moinho de facas do tipo Willey (Figura 1- C).

2.3 Obtenção dos extratos

Na extração empregou-se o aparelho de soxhlet 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 .Os concentrados foram transferidos para um recipiente até a completa evaporação do solvente em temperatura ambiente.

2.4 RMN ^{13}C

Os espectros dos extratos cicloexano foram obtido sem um espectrômetro VARIAN Mercury plus (300 MHz para 1H, 75,46 MHz para ^{13}C) 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 CDCl3 (77,0 ppm) e CD3OD (49,0 ppm), respectivamente. A obtenção dos espectros foi realizada no Centro de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da UnB.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise do perfil espectral de ^{13}C do extrato cicloexano foi feita através da observação dos sinais de deslocamentos químicos e da intensidade dos picos.

Dos deslocamento químicos de ^{13}C do extrato cicloexano encontrou-se valores de sinais específicos para a espécie *Corymbia citrodora* (Figura 2).

Com os sinais obtidos, elaborou-se uma média, onde pode-se comparar com as médias obtidas por SOUZA (2008), para as espécies de *Eucalyptus grandis, Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus pellita*, e até mesmo para o gênero *Eucalyptus* (Figura 2).

Diante disso, foi verificado que nenhum sinal químico que caracteriza o gênero *Eucalyptus* foi encontrado no espécime estudado, confirmando a necessidade da reclassificação da espévie *Corymbia citrodora, para o* gênero *Corymbia* (Figura 2).

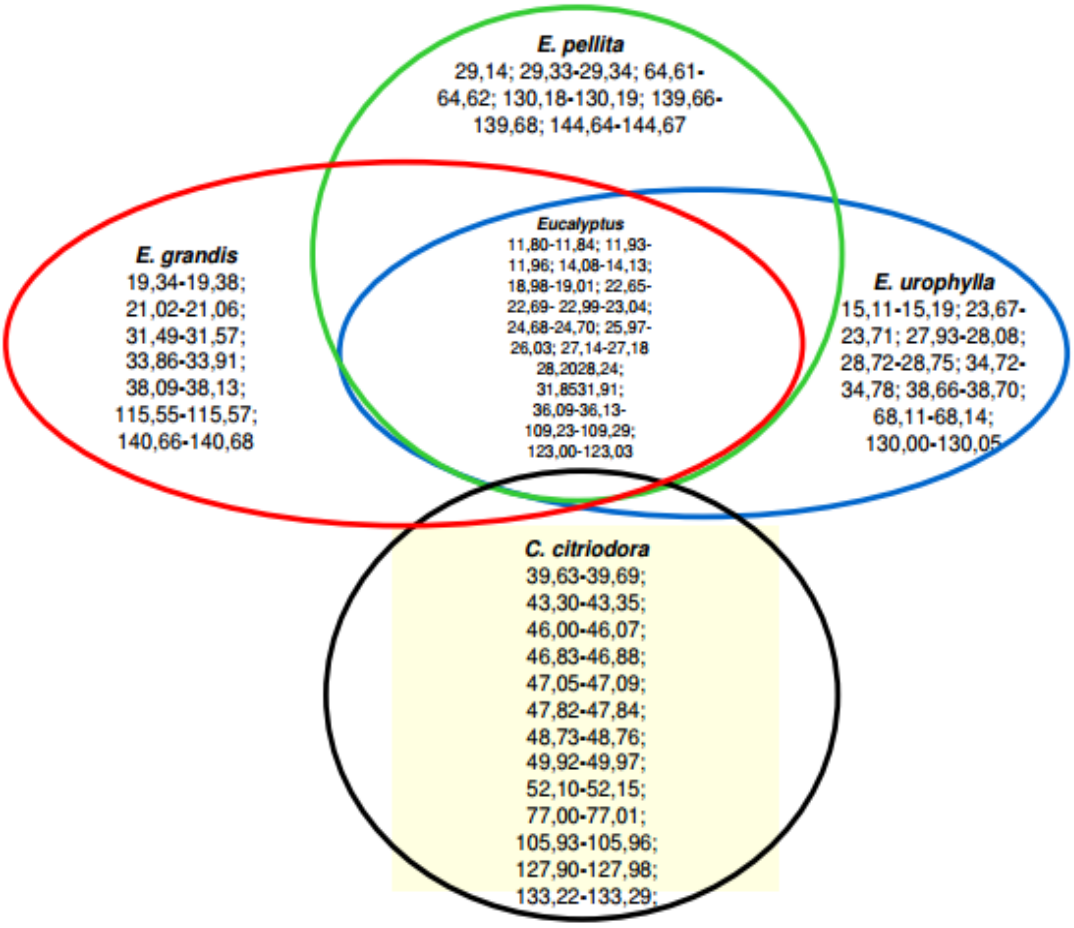

Figura 2: Diagrama de comparação entre as médias de deslocamentos químicos de ^{13}C das espécies *E. pellita, E.grandis, E. urophylla,* do gênero *Eucalyptus* e *C. citriodora.*

4. 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 citrodora*.

A técnica de RMN de ^{13}C foi eficiente para identificar a espécie da madeira amostrada

Pode-se confirmar a necessidade da reclassificação da espécie *Corymbia citrodora* para o gênero *Corymbia.*

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.

.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGELI, A. Indicações para escolha de espécies de Eucalyptus. Revista da Madeira, ano 16, n.95, p.78-80, 2006.

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.

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

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.

SOUZA, N. D. Identificação de Madeiras de clones de Eucalyptus grandis, Eucalyptus urophylla e do híbrido Eucalyptus urograndis por RMN 13C. 2008. Dissertação (Mestrado 27 em Ciências Ambientais e Florestais), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,Seropédica, RJ. 199p.

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.