

ESTUDO DOS CONSTITUINTES MACROMOLECULARES, EXTRATIVOS VOLÁTEIS E COMPOSTOS FENÓLICOS DA MADEIRA DE CANDEIA – *Moquinia polymorpha* (LESS.) DC.

STUDY OF MACROMOLECULAR CONSTITUENTS, VOLATILE EXTRACTIVES AND PHENOLICS FROM CANDEIA WOOD - *Moquinia polymorpha* (LESS.) DC.

Silvia Regina de Lima¹ Guedmiller Souza de Oliveira² Sérgio Antônio Lemos de Morais³
Evandro Afonso do Nascimento⁴ Roberto Chang⁵

RESUMO

Neste estudo, foram analisados os principais componentes químicos da madeira da *Moquinia polymorpha* (LESS.) DC., conhecida como candeia ou cambará, nativa da região Sul de Minas Gerais. A composição química dessa madeira foi: 47,5% de α -celulose, 25,4% de hemiceluloses A e B, 24,0% de lignina, 73,2% de holocelulose, 3,82% de extrativos em etanol:cicloexano (1:1, v v⁻¹), 3,21% em etanol e 4,04% em água quente. Nos compostos voláteis identificados, destacaram-se: α -curcumeno, α -diidroturmerona, β -diidroturmerona, cedranol, 1-ciclopentil-3-[2,4-dimetil-fenil]propano. A análise dos fenóis totais foi conduzida com base nos extratos metanol-água (MA) e acetona-água (AA), em que esse último apresentou maior rendimento. O teor de fenóis totais foi determinado pelos métodos Folin-Ciocalteu e Azul da Prússia modificado. No método Folin-Ciocalteu, foram encontrados 0,93 mg g⁻¹ de madeira para o extrato MA e 1,56 para o extrato AA e no método azul da Prússia modificado, foram determinados 2,74 mg g⁻¹ de madeira para o extrato MA e 4,42 para o extrato AA. O teor de proantocianidinas foi determinado pelos métodos da vanilina e *n*-butanol:ácido. No método *n*-butanol:ácido, foram encontrados 0,012 mg g⁻¹ de madeira para o extrato MA e 0,017 para o extrato AA e, no método da vanilina, foram determinados 0,29 mg g⁻¹ de madeira para o extrato MA e 0,58 para o extrato AA. Não foram detectados 3-deoxi-proantocianidinas.

Palavras-chave: *Moquinia polymorpha*; extrativos; constituintes macromoleculares.

ABSTRACT

In this study, the main chemical components of *Moquinia polymorpha* (LESS.) DC. (candeia or cambará) wood were investigated. This wood is native in the Southern region of Minas Gerais - Brazil. The chemical composition was: 47.5% of α -cellulose, 25.4% of A and B hemicelluloses, 24.0% of lignin, 73.2% of holocellulose, 3.82% of ethanol:cyclohexane (1:1, v v⁻¹) extractives, 3.21% of ethanol extractives and 4.04% of hot water extractives. The volatile composition was mainly: α -curcumene, α -dihydroturmerone, β -dihydroturmerone, cedranol, 1-cyclopentyl-3-[2,4-dimethylphenyl]propane. The total phenols analysis was carried out on methanol:water (MW) and acetone:water (AW) extracts. The last one presented better yield. The total phenols were determined by Folin-Ciocalteu and the modified Prussian blue assays. Folin-Ciocalteu yielded 0.93 mg g⁻¹ of wood for MW extract and 1.56 for AW extract; modified Prussian blue yielded 2.74 mg g⁻¹ of wood for MW extract and 4.42 for AW extract. Proanthocyanidins were determined by *n*-butanol-acid and vanillin assays. The *n*-butanol acid yielded 0.012 mg g⁻¹ of wood for MW extract and 0.017 for AW extract; vanillin: 0.29 mg g⁻¹ of wood for MW extract and 0.58 for AW extract. 3-deoxy-proanthocyanidins were not detected.

Keywords: *Moquinia polymorpha*; total phenols; macromolecular components.

INTRODUÇÃO

A espécie *Moquinia polymorpha* (Less) DC. é nativa no interior dos estados de Minas Gerais, São Paulo, Paraná e Santa Catarina, e prefere ambientes secos. Os nomes candeia, cambará ou cambará-branco

1. Acadêmica do Curso de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. Engenheiro Diniz, 1178, Caixa Postal, 593, CEP 38400-902, Uberlândia (MG). silvinhalima2000@yahoo.com.br
2. Acadêmico do Curso de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. Engenheiro Diniz, 1178, Caixa Postal, 593, CEP 38400-902, Uberlândia (MG). guedmiller@yahoo.com.br
3. Engenheiro Químico, Dr., Professor do Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. Engenheiro Diniz, 1178, Caixa Postal, 593, CEP 38400-089, Uberlândia (MG). salemos@ufu.br
4. Engenheiro Químico, Dr., Professor do Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. Engenheiro Diniz, 1178, Caixa Postal, 593, CEP 38400-089, Uberlândia (MG). eanascimento@ufu.br
5. Químico, Dr., Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, CEP 31270-900, Belo Horizonte (MG). chang@iqufu.ufu.br

Recebido para publicação em 17/01/2006 e aceito em 14/03/2007.

também são comuns. Ela pertence à família das compositae (Braga, 1960).

É uma madeira moderadamente pesada (densidade de $0,75 \text{ g cm}^{-3}$), de poros muito pequenos, compacta, rígida e dura ao corte, sendo considerada de alta resistência ao ataque de organismos xilófagos e muito resistente ao apodrecimento, mesmo quando usado em ambientes externos e úmidos. Apresenta propriedades físico-mecânicas de médias a baixas.

Essa madeira é muito usada na produção de mourões, currais, palanques, ferramentas, entalhes, esquadrias, peças torneadas, compensados e na fabricação de rodas d'água, pelo fato de ser resistente ao apodrecimento. Sua oleoresina tem sido utilizado pela indústria de cosméticos. Na medicina popular, possui aplicações como expectorante, emoliente e contra afecções bronco-pulmonares. Essa madeira é muito comercializada, sobretudo no estado de São Paulo, sob vários nomes dos quais se distingue o cambará (Mainieri e Chimelo, 1989).

As madeiras em geral possuem três constituintes macromoleculares principais que formam sua parede celular: celulose, hemiceluloses e a lignina. Além destes, encontram-se também (em menor proporção) os chamados “constituintes menores” ou “secundários”, que possuem baixa massa molecular e incluem compostos inorgânicos e orgânicos de diversas funções químicas.

Os extrativos voláteis (óleos essenciais) que são responsáveis pelo odor característico estão presentes em quantidades significativas nas gimnospermas e em menor proporção nas angiospermas. Esses compostos constituem: terpenos, álcoois, ésteres, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos alifáticos e fenóis de baixa massa molecular.

A durabilidade natural da madeira é influenciada significativamente pelos materiais extraíveis encontrados em várias partes da planta. Algumas dessas substâncias como os polifenóis e os taninos, possuem propriedade germicida e são responsáveis pela durabilidade natural de muitas madeiras, em especial de clima tropical, como a aroeira (Farmer, 1967; Morais *et al.*, 1999; Morais *et al.*, 2002; Morais *et al.*, 2005). Os taninos ocorrem amplamente nos vegetais, porém, sua extração comercial é feita por meio da casca e/ou do cerne da madeira.

Os taninos hidrolisáveis são ésteres de ácido gálico, ácido hexa-hidroxidifênico e glucose, além de outros polióis (Haslam, 1989). Na Figura 1, são apresentados exemplos de galotaninos e elagitaninos hidrolisáveis (Morais *et al.*, 2002). Os taninos condensados ou proantocianidinas são polifenóis com massa molecular variada, consistindo de unidades flavanóidicas com vários graus de condensação e estão associados aos seus precursores naturais (flavan-3-ol e flavan-3,4-diol). Em sua estrutura, podem-se encontrar também outros flavanóides e carboidratos. Na Figura 2, é mostrada a unidade básica de proantocianidinas, a epicatequina, que é um flavanóide do tipo flavan-3-ol e uma proantocianidina muito comum, a procianidina do sorgo, (Hagerman, 1988; Schofield, 2001; Morais *et al.*, 2002).

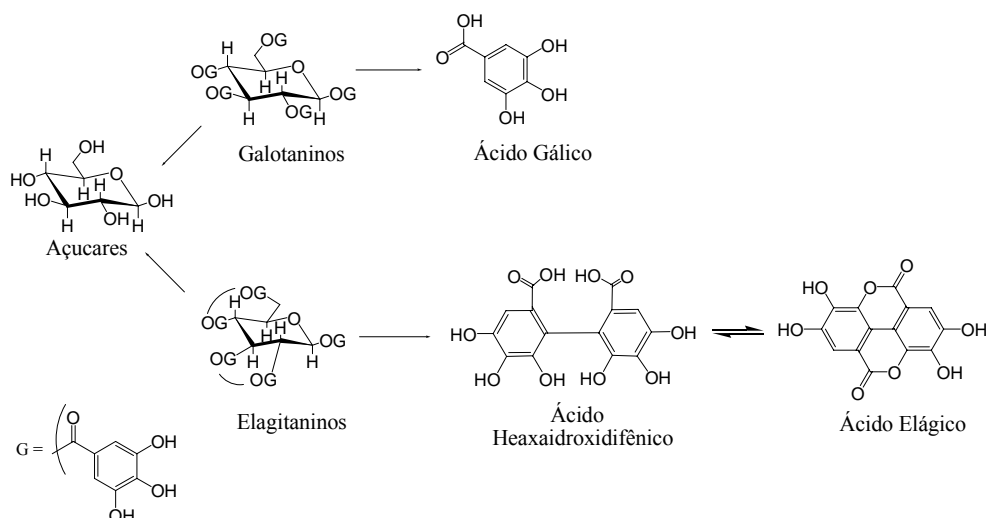


FIGURA 1: Taninos hidrolisáveis.
FIGURE 1: Hydrolysable tannins.

A análise dos taninos de madeira envolve a extração destes seguidos de ensaios para determinação de seus constituintes. A extração se dá, basicamente, pela solubilização desses constituintes em diferentes solventes, em que se destacam as misturas: acetona:água e metanol:água (Conde *et al.*, 1997; Hagerman *et al.*, 1997; Hagerman, 1988; Morais *et al.*, 1999; Morais *et al.*, 2002).

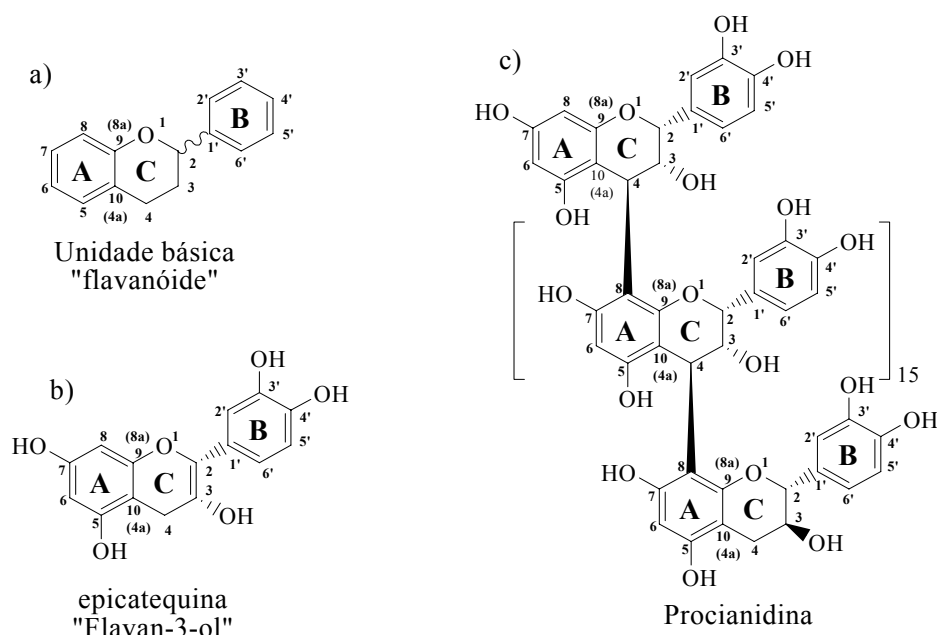


FIGURA 2: Flavanóides (a, b) e procianidina do sorgo (c).
FIGURE 2: Flavanoids (a, b) and sorghum procyanidin (c).

Apesar da riqueza da madeira em questão, não foi possível encontrar na literatura estudos químicos acerca da madeira de candeia, sobretudo a respeito da sua composição química e da possível ligação dessas propriedades, com a alta resistência característica desta madeira. Assim, este trabalho teve como objetivo quantificar e caracterizar os principais constituintes macromoleculares, extrativos voláteis e compostos fenólicos da madeira de candeia – *Moquinia polymorpha* (Less.) DC.

MATERIAL E MÉTODOS

Os solventes químicos usados foram de grau analítico e foram adquiridos da Vetec Química Fina Ltda. Os padrões de vanilina, catequina, ácido gálico, cloreto de cianidina e o *n*-butanol foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich.

Todas as medidas foram feitas em triplicata.

Preparação da amostra de madeira

As amostras da madeira de candeia foram coletadas em uma reserva natural particular de 21,0 ha, localizada no Sítio da Cascata, situado no município de Perdões, MG. As amostras foram colhidas em três regiões diferentes, diretamente no campo onde ela prolifera naturalmente a uma altitude de 900 metros em uma região de transição entre Mata Atlântica Interiorana e o Cerrado. No Sítio da Cascata, encontram-se árvores de candeia de diferentes idades por toda parte. Ela é endêmica na região. No presente estudo, três indivíduos de aproximadamente 10 anos de idade foram cortados com DAP (diâmetro à altura do peito) de 15 cm. Essas amostras foram transformadas em troncos, cortados na altura correspondente de 25 cm da base até a 1,30 m (DAP). Acima dessa altura, a madeira de candeia começa a ter muitos galhos e bifurcações resultando em tensão, o que pode alterar significativamente a composição química (Fengel e Wegener, 1989). Esses troncos foram transformados em discos de 2,0 cm, descascados, moídos e a serragem resultante misturada e peneirada com uma peneira de 40 meshes (Benjamin, 2002).

Determinação da lignina insolúvel em ácido (lignina de Klason)

A lignina de Klason foi determinada de acordo com método TAPPI (TAPPI T 222 om-88, 1999). A massa de 1,00 g a. s. de madeira moída, livre de extrativos, foi posta em um béquer e adicionaram-se 15,00

mL de uma solução de ácido sulfúrico 72%, de forma lenta e sob agitação constante. A mistura foi deixada em repouso por duas horas à temperatura ambiente, sob agitação freqüente. Em seguida, foram adicionados 560,00 mL de água destilada, de modo a obter-se a porcentagem de ácido sulfúrico igual a 3%. Deixou-se a solução em ebulição em banho-maria por quatro horas, com periódica agitação e adição de água para manter o volume constante. Depois disso, a solução foi esfriada, filtrada e o resíduo lavado com água destilada até pH neutro. O resíduo foi secado em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$, até massa constante. Determinou-se o rendimento pela diferença entre as massas.

O espectro de UV-visível da fração solúvel não apresentou as absorvâncias características de lignina (220 e 280 nm) não sendo, portanto, possível determinar o teor de lignina solúvel espectrofotometricamente.

Determinação da holocelulose

Os teores de holocelulose, hemiceluloses A e B e α -celulose foram determinados pelo método descrito por Browning (1967).

Em um erlenmeyer de 1,00 L, foram adicionados 4,00 g de madeira livre de extrativos. Em seguida, foram adicionados 110,00 mL de água destilada, 3,00 mL de ácido acético glacial, 22,00 mL de solução de acetato de sódio a 20% e 9,00 mL de solução de clorito de sódio a 40% respectivamente. A mistura foi homogeneizada, com agitação, tampada e colocada em banho-maria a 75°C por 30 minutos, sob agitação freqüente.

A adição dos reagentes foi repetida por mais três vezes. Em seguida, a solução foi filtrada em um cadinho de vidro sinterizado sob vácuo. O filtrado foi lavado com cerca de 1,00 L de água destilada, sob vácuo, em seguida com duas porções pequenas de acetona (cerca de 10,00 mL em cada) e aspirada até a holocelulose ficar relativamente seca. O produto foi secado em um dessecador, sob vácuo, até massa constante e o rendimento calculado.

Determinação de hemiceluloses A, B e α -celulose

Hemicelulose A

Foram pesadas 3,00 g de holocelulose e transferidas para um frasco de erlenmeyer de 250,00 mL. Sob atmosfera de nitrogênio, foram adicionados 100,00 mL de hidróxido de potássio a 5%, a 25°C . A solução foi homogeneizada, o frasco foi vedado e colocado em banho-maria a 25°C por 120 minutos, agitando-se a cada 10 minutos. A mistura foi filtrada em cadinho de vidro sinterizado de porosidade média, previamente tarado, recolhendo-se o filtrado em um frasco kitasato de 500,00 mL.

Em seguida, o resíduo fibroso foi lavado com 50,00 mL de KOH 5% e com 150,00 mL de água destilada. O filtrado e as lavagens foram transferidos, para um frasco de erlenmeyer de 1,00 L e o volume completado com uma solução de ácido acético:etanol 95% (1:1, v v⁻¹). Após a decantação do precipitado, os líquidos sobrenadentes foram sifonados e transferidos para uma centrífuga de 50,00 mL, lavados com etanol absoluto, a seguir com éter e o precipitado transferido para um vidro de relógio e secado em um dessecador, sob vácuo, até massa constante. O rendimento foi calculado. O precipitado obtido é a Hemicelulose A.

Hemicelulose B

O resíduo fibroso retido no cadinho filtrante do item anterior foi transferido para um erlenmeyer de 250,00 mL e a operação de extração foi repetida do mesmo modo que a anterior (Hemicelulose A), mas usando-se, dessa vez, solução de KOH a 24%. Após a extração, a mistura foi filtrada no mesmo cadinho filtrante usado anteriormente, utilizando-se um kitasato de 500,00 mL e lavada sucessivamente com 25,00 mL de solução de KOH 24%, 50,00 mL de água destilada, 25,00 mL de ácido acético 10% e 100,00 mL de água destilada. O filtrado e as lavagens foram transferidos para um erlenmeyer de 1,00 L e o volume completado com uma solução de ácido acético:etanol a 95% (1:1, v v⁻¹). Após a decantação, o líquido sobrenadente foi sifonado. Em seguida, o precipitado foi centrifugado, lavado com etanol absoluto, a seguir com éter, transferido para um vidro de relógio e secado em um dessecador, sob vácuo, até massa constante. O precipitado obtido foi a Hemicelulose B, sendo então seu rendimento calculado.

α -Celulose

A α -Celulose foi obtida partindo do resíduo insolúvel retido no cadinho filtrante do item anterior

(hemicelulose B). Lavou-se o resíduo insolúvel com água destilada até pH neutro. A seguir, o resíduo foi lavado com 50,00 mL de acetona e secado na estufa a 105°C, até massa constante. O resíduo foi a α -celulose, sendo então o seu rendimento calculado.

Obtenção do óleo essencial

A obtenção dos voláteis (óleo essencial) da madeira foi feita com arraste de vapor em um aparelho de Clevenger modificado. O óleo essencial obtido foi submetido à análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) (Nascimento *et al.*, 1996; Morais *et al.*, 2005). O cromatograma apresentado é, portanto, de íons totais. A identificação dos compostos foi baseada na biblioteca de espectros de massas Wiley 338 e em índices de Kovat (Adams, 1995).

Obtenção dos extrativos fenólicos

Os valores são relativos à madeira absolutamente seca (a. s.). A madeira foi preparada retirando, inicialmente, os extrativos voláteis de acordo método TAPPI (TAPPI T 264 om-88, 1988). Os extratos brutos com os constituintes fenólicos foram obtidos pela extração com a mistura metanol:água (4:1, v v⁻¹), amostra (MA) e com a mistura acetona:água (7:3, v v⁻¹), amostra AA (Hagerman, 2005).

Determinação do teor de fenóis totais

Os teores de fenóis totais foram determinados pelos métodos: azul da Prússia modificado (Graham, 1992) e Folin-Ciocalteu (Swain e Hillis, 1959).

Método do azul da Prússia modificado

Em 0,100 mL de cada extrato bruto (AA e MA), foram adicionados 1,00 mL de K₃Fe(CN)₆ 0,016 M e 1,00 mL de FeCl₃ em HCl 0,1 N. A mistura foi agitada e mantida à temperatura ambiente por 15 minutos. Em seguida, foram adicionados 3,00 mL de solução de ácido fosfórico 85% permanecendo em repouso por 2 minutos. Na seqüência, foram acrescentados 2,00 mL de goma arábica a 1% e a absorvância da solução registrada a 700 nm, usando um branco como referência. Da mesma forma, fez-se uma curva de calibração com soluções aquosas de ácido gálico (10, 20, 30, 40 e 50 μ mL⁻¹). As leituras foram feitas contra um branco.

Método Folin-Ciocalteu

Foram diluídos 0,10 mL de cada extrato bruto (AA e MA) com água destilada para 25,00 mL. Uma alíquota de 0,50 mL foi retirada e adicionada 2,50 mL de uma solução aquosa do reagente de Folin-Ciocalteu a 10% e 2,00 mL de carbonato de sódio a 7,5%. A mistura foi mantida durante 5 minutos em banho aquecido a 50°C e a absorvância a 760 nm registrada. Da mesma forma, fez-se uma curva de calibração com soluções aquosas de ácido gálico (10, 20, 30, 40 e 50 μ mL⁻¹). As leituras foram feitas contra um branco.

Determinação de proantocianidinas

Para a determinação das proantocianidinas foi utilizado o método da vanilina (Price e Butler, 1978) e *n*-butanol:ácido (Porter *et al.*, 1986).

Método da vanilina

Em tubo de ensaio, foram adicionados 1,00 mL de cada extrato bruto (MA e AA) e 2,00 mL de solução de vanilina a 2% em ácido sulfúrico a 70%. A mistura foi deixada em banho de água a 20°C por um período de 15 minutos. Em seguida, foi registrada a leitura da absorvância a 500 nm. Da mesma forma, registrou-se uma curva de calibração com catequina (10, 15, 20, 25, 35 e 40 μ g mL⁻¹). As leituras foram feitas contra um branco.

Método n-butanol:ácido

Em um tubo de ensaio, foram adicionados com agitação 6,00 mL de *n*-butanol:ácido clorídrico concentrado (95:5, v v⁻¹), 1,00 mL de cada extrato bruto (MA e AA) e 0,20 mL de reagente férrico a 2% (NH₄Fé(SO₄)₂.12H₂O em HCl 2,0 M). O tubo foi fechado frouxamente e posto em banho-maria por 50 min. Em seguida, o tubo foi resfriado e a absorvância registrada em 550 nm. A absorvância do branco foi subtraída. Da mesma forma, registrou-se uma curva de calibração com o padrão cloreto de cianidina (1, 5,

10, 20, 30, 40, 47 e 55 $\mu\text{g mL}^{-1}$), diluído em metanol-água (8:2, v v⁻¹). As leituras foram feitas contra um branco.

Método *n*-butanol:ácido para determinação de 3-deoxi-proantocianidinas

Nesse ensaio, foi utilizado o procedimento descrito por Stafford (1990). Em um tubo de ensaio, foram misturados 0,10 mL de amostra (MA e AA), 10,00 mL de *n*-butanol:ácido clorídrico (95:5, v v⁻¹) ou o branco e 0,20 mL de sulfato férrico amoniacal a 2% em HCl 2,0 M. A mistura foi colocada para reagir por 2 horas na temperatura ambiente e a absorvância registrada em 485 e 495 nm. O branco foi constituído de uma mistura de 15,00 mL de ácido acético 0,1 M, 15,00 mL de metanol e 70,00 mL de *n*-butanol.

Análises estatísticas

Nas análises quantitativas, foi utilizado o parâmetro de t-Student com probabilidade de 95%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A quantificação das hemiceluloses, celulose e lignina de Klason foram determinadas partindo da madeira livre de extrativos. A Tabela 1 apresenta os teores dos extrativos, obtidos com diversos solventes, presentes na madeira de candeia.

TABELA 1: Teores de extrativos da madeira de candeia.

TABLE 1: Extractives content from candeia wood.

Solventes	Porcentagem
Etanol 95%:cicloexano (1:1, v v ⁻¹)	3,82
Etanol 95%	3,21
Água quente	4,04

A Tabela 2 apresenta a composição química da madeira de candeia, cedro (*Cedrela fissilis*), aroeira-preta (*Astronium urundeuva*) e eucalipto (*Eucalyptus urophylla*).

TABELA 2: Composição química da madeira candeia e outras madeiras.

TABLE 2: Chemical composition for candeia wood and others.

Constituintes	candeia	cedro	aroeira	eucalipto
α -Celulose	47,5	40,92	42,6	52,7
Hemiceluloses A e B	25,4	22,7	23,0	18,9
Lignina Insolúvel	24,0	34,1	28,1	23,6
Holocelulose	73,2	71,2	65,6	71,6
Lignina Solúvel	2,8	-	6,30	4,80

A madeira de candeia é constituída de 73,2% de holocelulose, 25,4% de hemiceluloses (A e B) e 47,5% de α -celulose. Ao comparar esses resultados, nota-se que essa madeira se enquadra perfeitamente bem no perfil das folhosas (Fengel e Wegener, 1989). Observa-se que ela possui um teor de α -celulose superior à madeira de aroeira-preta (Queiroz, 2001) e madeira de cedro (Morais *et al.*, 2003) e inferior ao *Eucalyptus urophylla* (Fengel e Wegener, 1989). O teor de lignina está dentro do esperado para folhosas (Fengel e Wegener, 1989). O teor de lignina solúvel em ácido foi determinado partindo da soma dos teores de holocelulose e lignina e assumindo que o restante para atingir os 100% seja constituído somente de lignina solúvel.

A Figura 3 apresenta o cromatograma gasoso correspondente ao óleo essencial desta madeira e a Tabelas 3 apresenta os principais constituintes identificados.

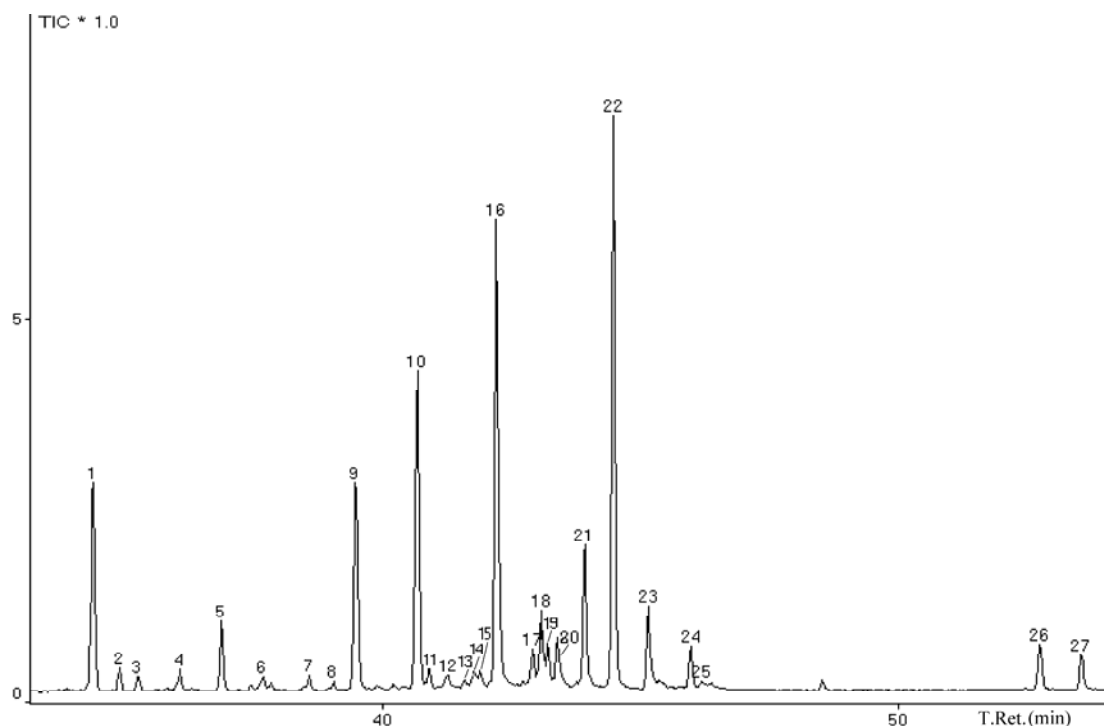


FIGURA 3: Cromatograma gasoso do óleo essencial da madeira de candeia.

FIGURE 3: Essential oil gas chromatogram of the candeia wood.

Dos compostos identificados, destacam-se os compostos: α -curcumeno, α -diidrotermerona, β -diidrotermerona, cedranol, 1-ciclopentil-3-[2,4-dimetil-fenil]-propano (representaram aproximadamente 66,56% da área do cromatograma). Muitos dos compostos encontrados não puderam ser identificados por não constarem da biblioteca de espectros de massas.

TABELA 3: Principais constituintes do óleo essencial da madeira de candeia.

TABLE 3: Main constituents of the essential oil of the candeia wood.

N.	TR	Composto	% Total	N.	TR	Composto	% Total
1	34,400	α -curcumeno	6,98	15	41,898	n.i.	0,92
2	34,915	viridifloreno	0,79	16	42,220	cedranol	18,84
3	35,269	α -salineno	0,68	17	42,920	n.i.	1,01
4	36,079	(isômero do composto 5)	0,85	18	43,089	α -bisabolol	2,93
5	36,882	6,11- óxido de acor-4-eno	2,44	19	43,223	isômero do anterior	1,78
6	37,694	<i>trans</i> -nerolidol	0,86	20	43,403	n.i.	2,68
7	38,588	n.i.	0,68	21	43,934	n.i.	5,10
8	39,061	n.i.	0,58	22	44,495	1-ciclopentil-3-[2,4-dime- tilfenil]-propano	18,56
9	39489	α -diidrotermerona	9,39	23	45,165	nuciferol	3,38
10	40,69	β -diidrotermerona	12,76	24	45,991	n.i.	1,73
11	40,93	β -acorenol	1,06	25	46,216	n.i.	0,72
12	41,29	epi- α -cadinol	0,84	26	52,757	costunolida	1,51
13	41,62	n.i.	0,6	27	53,565	veleral	1,33
14	41,79	n.i.	1,02				

Em que: TR = tempo de retenção em minutos; n.i. = não identificado.

Na Tabela 4, são apresentados os resultados das extrações com metanol:água (4:1, v v⁻¹), amostra (MA) e acetona: água (7:3, v v⁻¹), amostra (AA), para a madeira de candeia. Também, na Tabela 4, esses valores são comparados com a aroeira-preta (*Astronium urundeuva*) investigada por Moraes *et al.* (2002). A aroeira é uma das madeiras mais duras e pesadas do Brasil, sendo muitíssima resistente ao apodrecimento e ataque de cupins (Queiroz, 2001). Observa-se, que na madeira de candeia a diferença na extração para os diferentes solventes foi pequena, apenas 0,67%. Com as extrações tendo como solvente a acetona aquosa, o

rendimento foi maior nas duas madeiras. Segundo Cork e Krockenberger (1991) isto ocorre, em consequência da capacidade extrativa do metanol que parece diminuir enquanto aumenta o tamanho dos taninos a serem extraídos, e tal efeito pode não ocorrer com a acetona. A madeira de aroeira-preta possui quase-três vezes mais extrativo que a madeira de candeia.

TABELA 4: Rendimento médio dos extratos.

TABLE 4: Average extract yield.

Extrato	Rendimento (%)	
	Candeia	Arroeira-preta
MA	2,56	18,7
AA	3,23	22,4

Em que: MA = metanol : água (4:1, v v⁻¹); AA = acetona : água (7:3, v v⁻¹).

Os teores de fenóis totais em equivalentes de ácido gálico, obtidos pelo método azul da Prússia modificado e Folin-Ciocalteu, por grama de madeira, e a porcentagem em função do extrato bruto são apresentados na Tabela 5.

TABELA 5: Conteúdo de fenóis totais em equivalentes de ácido gálico da madeira de candeia.

TABLE 5: Total phenols content from candeia wood in gallic acid equivalents.

Extrato	Rendimento			
	Azul da Prússia modificado		Folin-Ciocalteu	
	mg g ⁻¹ de madeira	% extrato bruto	mg g ⁻¹ de madeira	% extrato bruto
MA	2,74	10,69	0,93	3,63
AA	4,42	13,62	1,56	4,84

Em que: MA = metanol : água (4:1, v v⁻¹); AA = acetona : água (7:3, v v⁻¹).

Observa-se que a quantidade de fenóis totais foi maior nos extratos acetona:água. A diferença na extração, de um solvente para o outro, foi de 1,68 mg no método azul da Prússia modificado e de 0,63 no método de Folin-Ciocalteu.

Comparando-se a madeira de candeia e a madeira de aroeira-preta (Morais *et al.*, 1999), observa-se que a quantidade de fenóis totais por grama de madeira e a porcentagem em relação ao extrato bruto obtidos por esses dois métodos são muito maiores na aroeira-preta (Tabela 6).

TABELA 6: Comparação dos teores de fenóis totais das madeiras de candeia e aroeira-preta.

TABLE 6: Comparison of total phenols contents from candeia and aroeira-preta wood.

Método	Extrato	Candeia		Aroeira-preta	
		mg g ⁻¹ de madeira	% extrato bruto	mg g ⁻¹ de madeira	% extrato bruto
Folin-Ciocalteu	MA	0,93	3,63	37,7	20,2
Folin-Ciocalteu	AA	1,56	4,83	43,8	19,1
Azul da Prússia	MA	2,74	10,69	42,6	22,8
Azul da Prússia	AA	4,42	13,62	55,4	24,7

Em que: MA = metanol : água (4:1, v v⁻¹); AA = acetona : água (7:3, v v⁻¹).

Os teores de proantocianidinas, em equivalentes de catequina por grama de madeira e a porcentagem em função dos extratos brutos, obtidos pelo método da vanilina estão apresentados na Tabela 7.

TABELA 7: Teor de proantocianidinas na madeira de candeia em equivalentes de catequina.

TABLE 7: Proanthocyanidins content in the candeia wood in catechin equivalents.

Extrato	Proantocianidinas	
	mg g ⁻¹ de madeira	% extrato bruto
MA	0,29	1,13
AA	0,58	1,79

Em que: MA = metanol : água (4:1, v v⁻¹); AA = acetona : água (7:3, v v⁻¹).

Ao contrário da madeira de candeia, na madeira da aroeira-preta foi encontrado por Morais *et al.* (1999) um rendimento muito superior de proantocianidinas no extrato metanol-aquoso (16,6% no extrato MA e 2,7% no extrato AA).

Os teores de proantocianidinas, em equivalentes de cianidina, obtidos pelo método *n*-butanol:ácido clorídrico estão expressos na Tabela 8. A curva de calibração do método *n*-butanol:ácido é bifásica e consiste de duas retas. Esse comportamento de reação foi notado por Stafford e Lester (1980) e confirmado por Porter *et al.* (1986). Isso cria um problema, pois a relação de Lambert-Beer entre a absorvância e a concentração de cianidina só pode ser aplicada em faixas pequenas de concentração em que a absorvância seja inferior a 0,2 (Porter *et al.*, 1986). A Figura 4 apresenta a curva de calibração calculada.

TABELA 8: Teor de Proantocianidinas na madeira de candeia em equivalentes de cianidina.

TABLE 8: Proanthocyanidins content in the candeia wood in cyanidin equivalents.

Extrato	Proantocianidinas	
	mg g ⁻¹ de madeira	% extrato bruto
MA	0,012	0,046
AA	0,017	0,053

Em que: MA = metanol : água (4:1, v v⁻¹); AA = acetona : água (7:3, v v⁻¹).

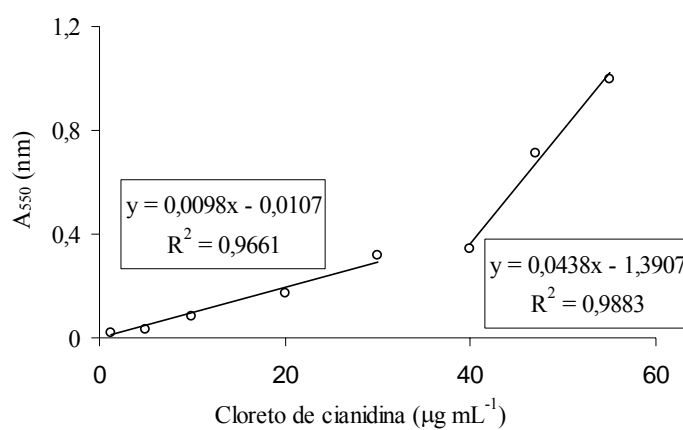


FIGURA 4: Curva de calibração do cloreto de cianidina em µg mL⁻¹.

FIGURE 4: Calibration curve for cyanidin chloride in µg mL⁻¹.

Não foi constatada na madeira da candeia a presença de 3-deoxi-proantocianidinas. Na madeira de aroeira-preta estudada por Moraes *et al.* (1999), não foi detectada a presença de proantocianidinas pelo método *n*-butanol:ácido, e concluiu-se que poderia haver 3-deoxi-proantocianidinas do tipo luteolinidinas.

CONCLUSÕES

A madeira de candeia apresenta um teor de celulose superior à aroeira-preta (folhosa) e inferior às madeiras de cedro e eucalipto (folhosas). O teor de lignina se encontra dentro do esperado para folhosas.

Dos compostos voláteis identificados na madeira de candeia, destacam-se os compostos: α -curcumeno, α -diidroturmerona, β -diidroturmerona, cedranol, 1-ciclopentil-3-[2,4-dimetil-fenil]-propano.

A madeira de candeia possui quase-três vezes menos extrativos fenólicos que a madeira de aroeira-preta. A quantidade de fenóis totais determinados tanto pelo método azul da Prússia modificado quanto pelo método Folin-Ciocalteu foram maiores nos extratos acetona:água.

O teor de proantocianidinas determinado, em equivalentes de catequina, na madeira de candeia foi superior no extrato acetona:água ao contrário do observado para madeira de aroeira-preta. Em equivalentes de cianidina, os teores de proantocianidinas determinados foram muito baixos e as 3-deoxi-proantocianidinas não foram detectadas.

Portanto, pela da análise dos constituintes macromoleculares, verificou-se que a madeira de candeia comporta-se como uma folhosa típica, apresentando, porém, uma concentração de extrativos relativamente baixa. A composição dos elementos químicos que constituem estes extrativos aliados com a baixa porosidade são indícios que podem justificar a alta resistência e durabilidade desta madeira.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQUFU) pelo suporte durante as experiências e à Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica concedida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography-mass spectroscopy**. Illinois: Allured, 1995. 469p.
- BENJAMIN, C. A. **Comparação entre três critérios de amostragem para a avaliação da densidade básica da madeira de florestas implantadas de eucaliptos**. Botucatu, 2002. 131f. Dissertação (Mestrado em Agronomia / Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2002.
- BRAGA, R. **Plantas do Nordeste: especialmente do Ceará**. 4.ed. Mossoró: Escola Superior de Agricultura de Mossoró, 1960. 315p.
- BROWNING, B. L. **Methods of wood chemistry**. New York: Interscience, 1967. 496p. v.2.
- CONDE, E.; CADAHÍA, E.; GARCÍA-VALLEJO, M. C. High-pressure liquid chromatographic analysis of polyphenols in leaves of *Eucalyptus camaldulensis*, *globulus* and *rudis*: proanthocyanidins, ellagitannins and flavanol glycosides. **Phytochemical Analysis**, v. 8, n. 2, p. 78-83, 1997.
- CORK, S. J.; KROCKENBERGER, K. Methods and pitfalls of extracting condensed tannins and other phenolics from plants - insights from investigations on eucalyptus leaves. **Journal of Chemical Ecology**, v. 17, n. 1, p. 123-134, 1991.
- FARMER, R. H. **Chemistry in the utilization of wood**. Oxford: Pergamon, 1967. 132p. v. 9.
- FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood - chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 613p.
- GRAHAM, H. D. Stabilization of the Prussian blue color in the determination of polyphenols. **J. Agric. Food Chem.**, v. 40, n. 5, p. 801-805, 1992.
- HAGERMAN, A. E.; ZHAO, Y.; JOHNSON, S. In: SHAHADI, F. Methods for determination of condensed and Hydrolysable tannins. In: **Antinutrients and phytochemicals in foods**. Washington, DC: F. Shahadi : American Chemical Society, 1997, p. 209-222.
- HAGERMAN, A. E. Extraction of tannin from fresh and preserved leaves. **Journal of Chemical Ecology**, v. 14, n. 2, p. 453-461, 1988.
- HAGERMAN, A. E. **Tannin chemistry**. Oxford: Miami University, 1998, 2002. Disponível em: <<http://www.users.muohio.edu/hagermae/tannin.pdf>> Acesso em: maio 2006.
- HASLAM, E. **Plant polyphenols**. Cambridge: Cambridge University Press, 1989. 230p.
- MAINIERI, C.; CHIMELO, J. P. **Fichas de características das madeiras brasileiras**. 2.ed. São Paulo: IPT, 1989. 418p.
- MORAIS, S. A. L.; EVANDRO A. N.; QUEIROZ, C. A. A.; PILÓ-VELOSO, D.; DRUMOND M. G. Studies on polyphenols and lignin of *Astronium urundeuva* wood. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 10, n. 6, p. 447-452, 1999.
- MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; QUEIROZ, C. R. A. A. Caracterização dos taninos da aroeira-preta (*Astronium urundeuva*). **Revista Árvore**, v. 26, n. 4, p. 485-492, 2002.
- MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; OLIVEIRA, G. S. Análise química da madeira do cedro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 43., 2003, Ouro Preto. **Anais...** Rio de Janeiro : Associação Brasileira de Química, 2003. 542p.
- MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira do *Pinus oocarpa*. Parte I - Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 1-7, 2005.
- NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L.; SIMÓN, M. B. F.; GARCIA, M. G. V.; CONDE, E. M. Polifenóis da madeira de *Eucalyptus grandis*. Parte I - Análise por espectroscopia e cromatografia líquida. **Ciência & Engenharia**, v. 5, n. 2, p. 13-18, 1996.
- PORTER, H. J.; HRSTICH, L. N.; CHAN, B. C. the conversion of procyanidins and prodelfinidins to cyanidin and delphinidin. **Phytochemistry**, v. 25, p. 223-230, 1986.
- PRICE, M. L.; VAN SCOYOC, S.; BUTLER, L. G. A critical of evaluation of the vanillin reaction as an assay for

tannin in sorghum grain. **J. Agric. Food Chem.**, v. 26, p. 1214-1218, 1978.

QUEIROZ, C. R. A. A. **Análise da Lignina e dos Polifenóis da Aroeira Preta (*Astronium urundeuva*)**. Uberlândia, 2001. 144f. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2001.

SCHOFIELD, P.; MBUGUA, D. M.; PELL, A. N. Analysis of condensed tannins: a review. **Animal Feed Science and Technology**, v. 91, p. 21-40, 2001.

STAFFORD, H. A.; LESTER, H. H. Procyanidins (condensed tannins) in green cell-suspension cultures of douglas-fir compared with those in strawberry and avocado leaves by means of C18-reversed-phase chromatography. **Plant Physiol.**, v. 66, n. 6, p. 1085-1090, 1980.

STAFFORD, H.A. **Flavonoid metabolism**. Boca Raton: CRC, 1990. 286p.

SWAIN, T. & HILLIS, W.E. The phenolic constituents of *Prunus domestica* I : the quantitative analysis of phenolic constituents. **J. Sci. Food Agric.**, v.10, p. 63-68, 1959.

TAPPI TEST METHOD T 264 om-88, Preparation of wood for chemical analysis. In: **Tappi Test Methods**. Atlanta: Tappi Press, 1988.

TAPPI TEST METHOD T 222 om-88, Acid-insoluble lignin in wood and pulp. In: **Tappi Test Methods**. Atlanta: Tappi Press, 1999.