

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

**Valorização da casca de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*
Como fonte de obtenção de bioprodutos**

Verônica Oliveira de Paula Barbosa
Magister Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

VERÔNICA OLIVEIRA DE PAULA BARBOSA

**Valorização da casca de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*
Como fonte de obtenção de bioprodutos**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Ana M M Ladeira Carvalho

Coorientadores: Iara Fontes Demuner
Angelica de C O Carneiro

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

B238v
2024
Barbosa, Verônica Oliveira de Paula, 1997-
Valorização da casca de híbridos de *Corymbiacitriodora x
Corymbia torelliana* como fonte de obtenção de bioprodutos /
Verônica Oliveira de Paula Barbosa. – Viçosa, MG, 2024.
1 dissertação eletrônica (86 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndice.

Orientador: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Engenharia Florestal, 2024.

Referências bibliográficas: f. 65-84.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.806>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Cascas. 2. Produtos vegetais. 3. Produtos biológicos.
4. Sustentabilidade. 5. Pirólise. 6. Cromatografia a líquido.
7. Espectrometria de massa. 8. Espectroscopia de infravermelho.
I. Carvalho, Ana Márcia Macedo Ladeira, 1964-.
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia
Florestal. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal.
III. Título.

GFDC adapt. CDD 22. ed. 634.98924

VERÔNICA OLIVEIRA DE PAULA BARBOSA

**Valorização da casca de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*
Como fonte de obtenção de bioprodutos**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 19 de setembro de 2024.

Assentimento:

Verônica Oliveira de Paula Barbosa
Autora

Ana Marcia Macedo Ladeira Carvalho
Orientadora

Essa dissertação foi assinada digitalmente pela autora em 12/12/2024 às 18:02:49 e pela orientadora em 12/12/2024 às 18:09:23. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **8FMX.MKEJ.8APS** e clique no botão 'Validar documento'.

Toda minha trajetória é guiada e cuidada por Ela.
Por isso, dedico esta dissertação a mantê-la viva em cada linha que escrevo.
Para minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos desse trabalho irão começar de uma forma diferente com a qual eu comecei os agradecimentos do meu TCC. Naquela época, em meio a uma pandemia e 2 anos seguidos com muitas perdas em minha família, foi fácil escrever sobre quem me acompanhou e apoiou nos meus anos de graduação.

Durante o desenvolvimento dessa dissertação do mestrado eu passei por períodos difíceis, no trabalho e também comigo mesma. Por isso a primeira pessoa a qual eu irei agradecer é a mim mesma, Verônica Barbosa, por não ter desistido em nenhum minuto, apesar de pensar várias vezes em seguir um caminho mais fácil.

Agradeço também ao meu amor e companheiro Leonardo, que está a 7 anos ao meu lado, me incentivando e dando forças pra continuar, cuidando de mim e aliviando as crises de ansiedade. Seu companheirismo, amor e felicidade me deram forças pra continuar fazendo o que eu gostava, mesmo eu me vendo esgotada por muitas vezes. Chegar em casa e ter seu colo e atenção foi a principal razão de eu ter chegado até o fim desse trabalho.

Agradeço aos meus irmãos Vinicius e Victor, meus sobrinhos e minha cunhada Raiana, por sempre me receberem de braços abertos em Muriaé, com momentos de descontração, conversas jogadas fora e momentos felizes; recarregando minha energia ao voltar pra Viçosa. O apoio de vocês, e o fato de vocês sempre cuidarem do nosso pai para que eu pudesse lutar por um futuro melhor, com certeza me deixou mais tranquila para desenvolver esse trabalho.

Agradeço aos meus tios e tias, primos, amigos e familiares que mesmo distante sempre se fizeram presentes nessa caminhada.

Um agradecimento especial às grandes amigas que o LCP me deu; Marcela, Priscila e Maria Tereza, por além de ouvirem as fofocas que eu tinha pra contar, sempre me apoiarem, ouvirem as reclamações e me aconselharem da melhor forma possível.

Um agradecimento também à Sandra, Isabela e Krisnna que nesse fim de caminhada foram grandes companheiras.

Agradeço às minhas queridas estagiárias, Maria Eduarda, Maria Fernanda e Ana Julia, que, mesmo por pouco tempo, me ajudaram muito, foram amigas indispensáveis, e que sem elas esse trabalho não teria saído. Quando tive que recomençar todas as análises, elas estiveram ao meu lado, sempre dispostas a me ajudar no laboratório, ou como companhias para um hambúrguer, com intuito de distração. Vocês foram essenciais no desenvolvimento deste trabalho.

Obrigada as minhas mais que queridas orientadoras, Ana Marcia, Cassinha e Iara, que foram e são anjos na minha vida. Eu não poderia escolher pessoas melhores para me orientar nessa caminhada. Sempre me passando conhecimentos do trabalho e da vida. Se tornaram amigas que eu quero levar sempre comigo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao LCP e LAPEM pela estrutura fornecida. À empresa APERAM pelo fornecimento da casca utilizada no presente estudo.

Por último, mas não menos importante agradeço a minha mãezinha, que eu tenho certeza que sempre guia meus passos e ouve minhas orações.

Agora sou mestre em Ciência Florestal!

“Tenho
O que tenho
E estou feliz
Perdi
O que perdi
E ainda
Estou
feliz”.
(Rupi Kaur)

RESUMO

BARBOSA, Verônica Oliveira de Paula, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2024. **Valorização da casca de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* Como fonte de obtenção de bioprodutos.** Orientadora: Ana Marcia Macedo Ladeira Carvalho. Coorientadores: Iara Fontes Demuner e Angelica de Cassia Oliveira Carneiro.

A preocupação ambiental e crescente busca por sustentabilidade vêm incentivando o mercado florestal a utilizar de maneira mais efetiva toda sua matéria prima. Com isso recentes estudos para obtenção de produtos químicos verdes, advindos de matéria prima renovável tem ganhado grande destaque. O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial tânico e caracterizar quimicamente a casca de um híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* visando a valorização deste subproduto da indústria florestal como fonte para a obtenção de bioprodutos. A casca foi triturada em moinho martelo e seca em estufa em temperatura de 40°C até atingir um teor de umidade, base seca, menor que 15% e posteriormente caracterizadas quimicamente. A técnica de FT-IR foi utilizada para identificar os principais grupos funcionais. Os compostos fenólicos presentes no extrato foram avaliados por meio de LC/MS. Os taninos foram extraídos a partir de uma relação solvente/casca de 20:1 (m/m), em banho maria. Foram avaliadas a adição de 3 percentagens do sal sulfito de sódio (2%, 4% e 6% (m/m)) adicionados à solução aquosa. Além disso foram avaliados três tempos de residência (90, 120 e 180 min) e três temperaturas (60, 75 e 90°C) de reação. Após as extrações foram determinados o teor de sólidos dissolvidos, índice de Stiasny, rendimento em sólidos totais e substâncias tânicas e não tânicas. De acordo com os resultados as cascas de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* são compostas, principalmente, por extrativos totais (8,86%), carboidratos (53,20%), suberina (10,03%), urônicos (3,72%), lignina total (24,80%) e cinzas (3,65%). De acordo com a composição química elementar as cascas possuem 47,75% de carbono, 5,52% de hidrogênio, 0,19% de nitrogênio, 0,07% de enxofre e 42,82% de oxigênio. Os principais compostos fenólicos obtidos foram os Ácidos Vanílico (58,13 mg.mL⁻¹) e Protocatecuico (15,86 mg.mL⁻¹). A análise de Py-GC/MS obteve como principais compostos presentes na casca CO₂, ácido acético e levoglucosana. A extração de melhor resultado para obtenção de substâncias tânicas, foi realizada na temperatura de 90°C, por 180min com adição de sulfito de sódio a 2% (m/m), onde a média obtida foi de 9,25%. A partir do presente estudo foi possível concluir que a casca de híbridos de *C. citriodora* x *C. torelliana* é uma ótima fonte para obtenção de produtos químicos de valor agregado,

podendo ser empregados em diversos setores da indústria, exceto para obtenção de produtos tânicos devido ao baixo teor de sólidos totais, que foram inferiores a 1,5% e Índice de Stiasny, não ultrapassando 30%.

Palavras-chave: sustentabilidade; bprodutos; índice de stiasny; py-gc/ms; lc/ms; ft-ir

ABSTRACT

BARBOSA, Verônica Oliveira de Paula, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, September, 2024. **Valorization of *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* hybrids bark as a source for obtaining bioproducts.** Adviser: Ana Marcia Macedo Ladeira Carvalho. Co-advisers: Iara Fontes Demuner and Angelica de Cassia Oliveira Carneiro.

Environmental concerns and the growing search for sustainability have been encouraging the forestry market to use all its raw materials more effectively. As a result, recent studies to obtain green chemical products from renewable raw materials have gained great prominence. The objective of this study was to evaluate the tannin potential and chemically characterize the bark of a hybrid of *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*, aiming at the valorization of this byproduct of the forestry industry as a source for obtaining bioproducts. The bark was crushed in a hammer mill and dried in an oven at 40°C until reaching a moisture content, on a dry basis, of less than 15% and subsequently chemically characterized. The FT-IR technique was used to identify the main functional groups. The phenolic compounds present in the extract were evaluated by means of LC/MS. The tannins were extracted from a solvent/bark ratio of 20:1 (m/m), in a water bath. The addition of three percentages of sodium sulfite salt (2%, 4% and 6% (m/m)) added to the aqueous solution were evaluated. In addition, three residence times (90, 120 and 180 min) and three reaction temperatures (60, 75 and 90°C) were evaluated. After the extractions, the dissolved solids content, Stiasny index, yield of total solids and tannic and non-tannic substances were determined. According to the results, the barks of *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* are composed mainly of total extractives (8.86%), carbohydrates (53.20%), suberin (10.03%), uronic (3.72%), total lignin (24.80%) and ash (3.65%). According to the elementary chemical composition, the barks have 47.75% carbon, 5.52% hydrogen, 0.19% nitrogen, 0.07% sulfur and 42.82% oxygen. The main phenolic compounds obtained were vanillic (58.13 mg.mL⁻¹) and protocatechuic (15.86 mg.mL⁻¹) acids. The Py-GC/MS analysis obtained the main compounds present in the bark as CO₂, acetic acid and levoglucosan. The extraction with the best result to obtain tannic substances was carried out at a temperature of 90°C, for 180min with the addition of sodium sulfite at 2% (m/m), where the average obtained was 9.25%. From the present study it was possible to conclude that the bark of *C. citriodora* x *C.torelliana* hybrids is an excellent source for obtaining value-added chemical products, which can be used in several sectors of the industry, except for obtaining tannic products due to the low content of total solids, which were less than 1.5%

and Stiasny Index, not exceeding 30%.

Keywords: sustainability; bioproducts; stiasny index; py-gc/ms; lc/ms; ft-ir

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantificação de taninos em diferentes estudos e espécies.....	26
Tabela 2 – Procedimentos analíticos utilizados na caracterização química.....	33
Tabela 3 - Padrões externos empregados para a determinação de compostos fenólicos.....	34
Tabela 4 – Composição química estrutural da casca do híbrido de <i>Corymbia citriodora</i> x <i>Corymbia torelliana</i>	40
Tabela 5 – Composição mineralógica da casca de híbrido de <i>Corymbia citriodora</i> x <i>Corymbia torelliana</i>	42
Tabela 6 - Teor de polifenóis da casca do híbrido de <i>Corymbia citriodora</i> x <i>Corymbia torelliana</i> identificados por LC/MS.....	46
Tabela 7 – Compostos obtidos a partir da técnica de Py-GC/MS com porcentagens de área superior a 1%, e similaridade com a biblioteca superior a 90%.	52
Tabela 10 – Valores médios de rendimento em sólidos totais (%) presentes nas cascas de híbridos de <i>Corymbia citriodora</i> x <i>Corymbia torelliana</i> em função da temperatura e percentual de sulfito de sódio.....	54
Tabela 9 – Valores médios de rendimento em substâncias tânicas presentes nas cascas de híbridos de <i>Corymbia citriodora</i> x <i>Corymbia torelliana</i> em função da temperatura e percentual de sal extrator.....	59
Tabela 10 – Valores médios de rendimento em substâncias tânicas presentes nas cascas de híbridos de <i>Corymbia citriodora</i> x <i>Corymbia torelliana</i> em função da temperatura e tempo de extração	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química dos açúcares formadores de holoceluloses.	20
Figura 2 - Álcoois precursores de lignina	20
Figura 3 - Classificação de taninos de acordo com sua estrutura química e propriedades.	21
Figura 4 - Estruturas características dos taninos hidrolisáveis. (1) Ácido gálico; (2) Ácido hexa-hidroxidifênico; (3) Ácido elágico; (4) Pentagalactose; (5) 2-O-digalactil-1,3,4,6-tetra-O-galactil-D-glucopiranosose; (6) Tellimagradin II.	22
Figura 5 - Estrutura química de taninos condensados.	23
Figura 6 - Estrutura de unidades flavan-3-ol.	24
Figura 7 - Espectro de FTIR da casca de híbridos de <i>Corymbia citriodora</i> x <i>Corymbia torelliana</i>	44
Figura 8 - Cromatograma obtido por meio da análise de polifenóis via LC/MS.....	45
Figura 9 - Cromatograma obtido após análise de Py-GC/MS	51
Figura 10 - Rendimento em sólidos totais (%) x Tempo (min).....	55
Figura 11 - Efeito da adição de sal em relação do Índice de Stiasny (%).	57
Figura 12 - Efeito do aumento da temperatura no Índice de Stiasny (%).	58
Figura 13 – Valores médios de rendimento em substâncias não tânicas presentes na casca de híbrido de <i>Corymbia citriodora</i> x <i>Corymbia torelliana</i> em função do percentual de sal extrator.	61
Figura 14 – Valores médios de rendimento em substâncias não tânicas presentes na casca de híbrido de <i>Corymbia citriodora</i> x <i>Corymbia torelliana</i> em função da temperatura de extração.	62
Figura 15 - Análise termogravimétrica do extrato tânico.	63

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS.....	18
2.1. Objetivo geral.....	18
2.2. Objetivos específicos	18
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	19
3.1. Composição química de biomassas lignocelulósicas	19
3.2. Taninos: estrutura química e espécies produtoras	21
3.3. Métodos de extração de taninos	29
3.4. Métodos de quantificação de taninos condensados	30
3.5. Gênero <i>Corymbia</i>	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1. Caracterização química da casca	33
4.2. Análise por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 33	
4.3. Análise de compostos fenólicos por Cromatografia Líquida acoplada a Espectrometria de Massa (LC/MS)	33
4.4. Análise química das cascas de <i>Corymbia citriodora</i> x <i>Corymbia torelliana</i> via Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas por Pirólise (Py-GC/MS)	35
4.5. Extração de taninos	36
4.6. Determinação do teor de sólidos	37
4.7. Determinação de polifenóis pela reação de Stiasny	37
4.8. Balanço de massa da extração de taninos	38
4.9. Análise Termogravimétrica	38
4.10. Delineamento experimental	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40

5.1.	Caracterização Química da Casca	40
5.2.	Análise por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	43
5.3.	Análise de compostos fenólicos por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (LC/MS).....	45
5.4.	Análise das cascas por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas por Pirólise (Py-GC/MS)	49
5.5.	Potencial tânico da casca de <i>Corymbia citriodora</i> x <i>Corymbia torelliana</i> ..	54
5.5.1.	Rendimento em Sólidos Totais.....	54
5.5.2.	Índice de Stiasny	56
5.5.3.	Rendimento em substâncias tânicas	59
5.5.4.	Rendimento em substâncias não tânicas.....	60
5.6.	Análise termogravimétrica.....	63
6.	CONCLUSÕES.....	64
	REFERÊNCIAS.....	65
	APÊNDICE A - Notas	85

1. INTRODUÇÃO

Em 2020 dados obtidos pela Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO, 2020) mostraram que o mundo possui uma área florestal de 4,06 Bha, o que corresponde a 31% da área terrestre. Desse total, 54% se concentra em cinco países, sendo eles a Federação Russa, Brasil, Canadá, Estados Unidos e China. As florestas plantadas correspondem cerca de 131Mha. Mundialmente, cerca de 1,15 Bha são destinados principalmente para a produção de produtos madeireiros e não-madeireiros.

Em 2023 a cadeia produtiva florestal brasileira alcançou uma área total de 10,2 milhões de hectares de árvores plantadas. Deste total, 76% corresponde ao cultivo de diferentes espécies de eucalipto e 19% de pinus. Os 5% restantes são distribuídos entre várias outras espécies, como seringueira, teca, acácia, araucária e outros (IBÁ, 2024).

A casca, assim como a madeira, é uma biomassa lignocelulósica composta por extrativos, compostos inorgânicos, lignina, celulose e hemiceluloses (ZHAO; ZHANG; LIU, 2012). A partir do processamento de diversas biomassas lignocelulósicas, é possível gerar bioprodutos industriais, biocombustíveis e bioquímicos valiosos (ABRAHAM et al., 2020; USMANI et al., 2021). Logo, o aproveitamento desses resíduos é de extrema importância para a sustentabilidade, pois são consideradas matérias-primas de baixo custo e encontradas em abundância.

As cascas das árvores contêm uma variedade de extrativos que podem ser extraídos de diversas formas, utilizando solventes como água, acetona, etanol, e diferentes soluções aquosas. Entre as diferentes classes química dos extrativos, destacam-se os compostos polifenólicos, especialmente os taninos condensáveis, os quais são de grande importância industrial. Eles são amplamente utilizados na indústria de curtimento de couro, no tratamento de efluentes e na produção de adesivos para madeira. Portanto, a extração de taninos provenientes da casca de madeira pode ser uma alternativa para a utilização desses resíduos florestais (PIZZI, 2019).

As cascas, de modo geral, pós colheita são deixadas no campo para proteção do solo ou são utilizadas para a queima direta, para geração de energia da indústria. Porém, buscando a sustentabilidade, as cascas têm ganhado cada vez mais

visibilidade em estudos para sua reutilização, visto que vários compostos químicos podem ser obtidos a partir de seu processamento.

O gênero *Corymbia*, que inclui espécies como *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*, é amplamente reconhecido por seu valor ecológico e econômico. Originalmente incluído no gênero *Eucalyptus*, o *Corymbia* foi posteriormente classificado como um gênero distinto devido às diferenças morfológicas e genéticas (BROOKER, 2000). Espécies desse gênero são valorizadas principalmente por sua madeira e pelo óleo essencial, especialmente o óleo de citronela extraído de *Corymbia citriodora* (SOUTHWELL, 1992), amplamente utilizado em repelentes contra insetos e produtos de aromaterapia. A adaptação dessas espécies a diferentes condições climáticas e solos pobres faz com que elas sejam frequentemente cultivadas em plantações comerciais em diversas regiões tropicais e subtropicais.

Dentro desse contexto, os híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* destacam-se pela sua resistência a pragas e doenças, além de apresentarem um crescimento rápido, características desejáveis para a produção em larga escala (DICKINSON; WALLACE; LEE, 2013). Entretanto, a casca dessas árvores, frequentemente considerada um subproduto ou resíduo industrial, possui potencial significativo para ser explorada na obtenção de compostos bioativos, como os taninos, que têm uma ampla gama de aplicações industriais.

Várias espécies já foram estudadas buscando seus potenciais para extração de taninos vegetais, a exemplo do Barbatimão (UCELLA-FILHO et al., 2022), Angico vermelho (DE AZEVEDO et al., 2024), Eucalipto (BARBOSA et al., 2021; DUARTE et al., 2023) entre outras. No entanto, há uma constante busca por espécies com melhores características, visando maior produtividade e resistência a fatores bióticos e abióticos.

A indústria de taninos desempenha um papel importante em diversos setores, como a produção de couro, alimentos, produtos farmacêuticos e, mais recentemente, em adesivos para madeira (CHAVES et al., 2021). Taninos são polifenóis naturais que têm a capacidade de formar complexos estáveis com proteínas e outras macromoléculas, o que os torna ideais para aplicações adesivas. A transição para adesivos à base de taninos, em substituição aos adesivos sintéticos derivados de petróleo, é uma tendência crescente, impulsionada pela demanda por materiais mais sustentáveis e ecológicos. Neste cenário, fontes alternativas e

abundantes de taninos, como a casca de híbridos de *Corymbia*, têm recebido uma atenção especial (DAS et al., 2020).

A caracterização química da casca de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* é essencial para avaliar o potencial desses materiais como fontes de taninos. Isso envolve a análise da composição fenólica, a quantificação dos taninos presentes e a avaliação de suas propriedades adesivas. Estudos preliminares indicam que a casca dessas espécies pode ser uma fonte rica e sustentável de taninos, com características químicas que permitem sua utilização na formulação de adesivos para madeira com desempenho comparável aos adesivos sintéticos (HUNG; CHEN; LEE, 2018; PERRY; WANGCHUK, 2023).

Em 2023, o mercado global de taninos foi avaliado em US\$9,6 bilhões e deve atingir US\$15 bilhões até 2032 (IMARC GROUP, 2024). Esse crescimento é impulsionado pela crescente utilização de tanino para fabricação de vinho, processamento de couro, primers anticorrosivos e adesivos para madeira.

Em 2019, o Brasil produziu 41 mil toneladas de tanino, das quais 25 mil toneladas foram exportadas para países como Índia (26%), México (15%), China (13%), dentre outros (MAXIMO et al., 2022).

Vários estudos explorando o potencial tânico de diferentes gêneros e espécies já foram desenvolvidos, sendo que no Brasil predomina a extração de taninos da casca de Acácia Negra (*Acacia mearnsii* De Wild). Com o desenvolvimento dos híbridos de *Corymbia*, que já são plantados em escala comercial por algumas empresas florestais, e apresentam percentual de casca superior ao de outras espécies, a extração de taninos surge como uma alternativa interessante do ponto de vista econômico, técnico e ambiental.

Portanto, a caracterização química e o estudo do potencial tânico da casca de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* são importantes para estabelecer sua viabilidade como matéria-prima na obtenção de bioprodutos. Esses estudos não apenas ampliam o conhecimento sobre o uso sustentável de recursos florestais, mas também abrem novas perspectivas para o desenvolvimento de materiais renováveis e ecologicamente corretos, que atendem às demandas da indústria moderna por soluções mais verdes e eficientes.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi caracterizar quimicamente e analisar o potencial tânico da casca de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* visando explorar melhor a destinação destes resíduos pela indústria florestal.

2.2. Objetivos específicos

1. Avaliar a composição química da casca residual de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*;
2. Identificar os grupos funcionais presentes nas cascas de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* por meio de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR);
3. Analisar via cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (LC/MS) os principais compostos fenólicos presentes no extrato da casca de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*;
4. Analisar via cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas por pirólise (Py-GC/MS) os principais compostos presentes na casca de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*;
5. Avaliar as condições ideais de extração de taninos vegetais a partir de cascas de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*, determinando o percentual mais adequado de sais de sulfito de sódio, juntamente com a melhor combinação de temperatura e tempo de reação;
6. Determinar o grau de pureza dos extratos da casca pelo Índice de Stiasny;
7. Analisar a estabilidade térmica por meio da técnica de TGA/DTG do extrato tânico de melhor Rendimento em Substâncias Tânicas.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Composição química de biomassas lignocelulósicas

São definidos como biomassa lignocelulósica os resíduos provenientes do processamento de diferentes setores da sociedade. Tais resíduos não possuem valor como alimento ou produtos de consumo e podem ser utilizados na indústria de forma alternativa, como por exemplo para geração de energia devido à presença de matéria orgânica (LORENCI WOICIECHOWSKI et al., 2020)

Os resíduos florestais, que são sobras geradas da colheita e do processamento da madeira, também são considerados biomassa lignocelulósica (SHRESTHA et al., 2017). Esses resíduos incluem cascas, galhos e folhas, maravalhas e serragem, dos quais 88% são destinados à geração de energia, 5% à reciclagem e/ou reutilização, 5% a aterros e 2% são destinados para incineração, compostagem, proteção, adubação/fertilização e correção do solo (IBÁ, 2024).

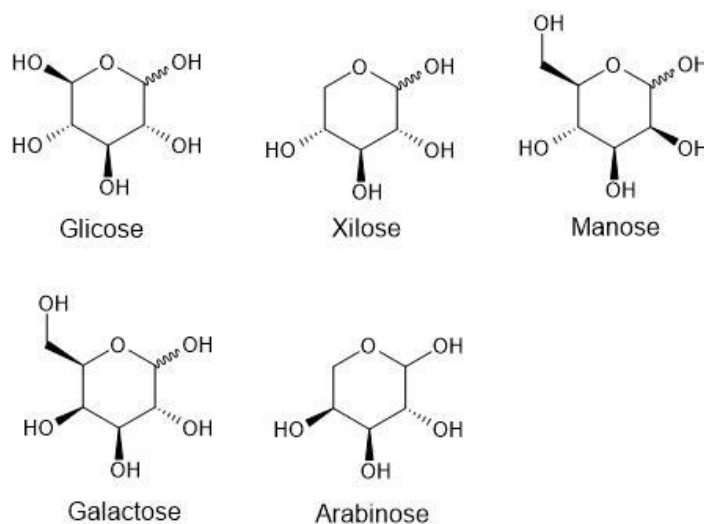
A casca, assim como a madeira, é composta pelas cinzas, extrativos, celulose, hemiceluloses e lignina (MISHRA; MOHANTY, 2018). A celulose é um polissacarídeo linear formado pela junção de moléculas de glicose através de ligações β -1,4-glicosídicas, e é o composto polimérico natural mais abundante da Terra (LORENCI WOICIECHOWSKI et al., 2020). As hemiceluloses também são polissacarídeos que podem ter em sua composição os açúcares D-glicose, D-galactose, D-manose, D-xilose e L-arabinose; esses açúcares dão origem às principais hemiceluloses, glicana, galactana, manana, xilana e arabinana (Figura 1), sendo as xilanas a mais abundante; além da presença de ácidos hexenurônicos e grupos acetil (SPIRIDON; POPA, 2008).

O processamento dos carboidratos provenientes da biomassa de resíduos florestais, por meio de transformações químicas ou bioquímicas, pode gerar diferentes produtos de valor agregado. Por exemplo, uma biomassa rica em xilose pode produzir como derivados o furfural, utilizado na fabricação de resinas, combustíveis e adesivos; o ácido levulínico, precursor de combustíveis e produtos químicos; e xilitol, utilizado nas indústrias alimentícias e farmacêuticas. (NARISSETTY et al., 2022).

Por outro lado, a glicose pode sofrer desidratação ou ser pirolisada, gerando produtos como hidroximetilfurfural, utilizado na indústria alimentícia, na medicina e

produção de biocombustíveis; ou a levoglucosana, empregada na fabricação de bioplásticos, surfactantes e produtos farmacêuticos (JUNIOR et al., 2020).

Figura 1 - Estrutura química dos açúcares formadores de holoceluloses.



FONTE: A autora

A lignina é a segunda macromolécula mais abundante encontrada nas biomassas, atrás apenas da celulose (GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2008). A lignina é uma molécula que possui como base estrutural unidades de fenilpropanóides, sendo eles o álcool p-coumarílico, que dá origem a lignina p-hidroxifenila (H), álcool sinapílico, que dá origem a lignina siringila (S), e o álcool coniferílico, que dá origem a lignina guiacila (G) (Figura 2) (GE et al., 2018).

Figura 2 - Álcoois precursores de lignina



FONTE: A autora

As cinzas são os compostos inorgânicos, proteínas e substâncias pécicas encontradas na parede celular (SANTOS et al., 2013). Já os extrativos são os compostos orgânicos de baixo peso molecular, dentre eles açúcares monoméricos, terpenos, gorduras, taninos, lignana e flavonóides; composição que pode variar entre as espécies e gêneros (VALETTE et al., 2017).

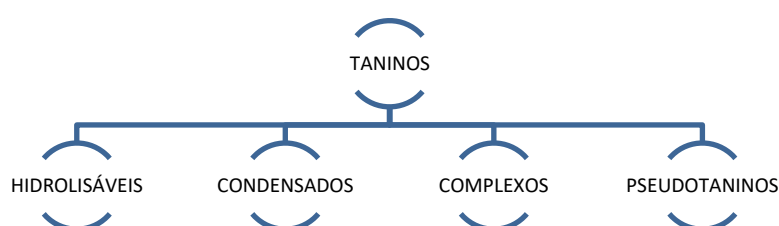
Os extrativos da madeira podem gerar produtos químicos com grande valor para a indústria. Os terpenoides possuem propriedades anticancerígenas; os compostos fenólicos podem ser aplicados na indústria alimentícia, farmacêutica; as lignanas tem propriedade antifúngicas, antibacterianas e inseticidas; os taninos são amplamente utilizados na indústria de produção de couro e adesivos para madeira (N'GUESSAN et al., 2023).

3.2. Taninos: estrutura química e espécies produtoras

Os taninos são compostos orgânicos que ocorrem naturalmente em diversas plantas, sendo encontrados principalmente em cascas, sementes e caules de algumas frutas, como uvas e maçãs, mas também podendo ser encontrado em espécies madeireiras (SHIRMOHAMMADLI; EFHAMISISI; PIZZI, 2018; VIEIRA; LELIS; RODRIGUES, 2014). Nas árvores, os taninos são geralmente extraídos da casca ou do cerne da madeira, pois são classificados como extrativos da madeira, compostos mais concentrados nessas partes do lenho (VIEIRA; LELIS; RODRIGUES, 2014). Esses compostos são polifenóis que possuem uma estrutura química complexa que pode variar entre espécies.

Os taninos podem ser divididos em quatro grupos, sendo dois grupos principais (Figura 3), hidrolisáveis e condensáveis. A classificação mais utilizada depende da sua estrutura química e propriedades.

Figura 3 - Classificação de taninos de acordo com sua estrutura química e propriedades.

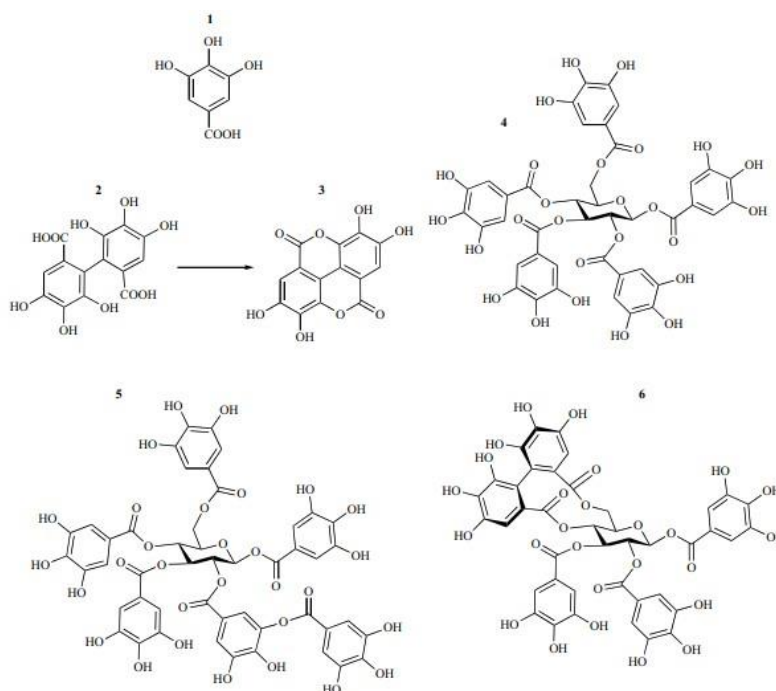


FONTE: A autora.

Os taninos hidrolisáveis são derivados do ácido gálico (Figura 4), e se dividem em dois grupos: os galotaninos, compostos por ácido gálico e glicose, e os elagitaninos, compostos pelo ácido digálico, ácido elágico e penta-galoil-glicose (PIZZI, 2019). Esses taninos possuem ligações éster em sua estrutura, que são facilmente hidrolisadas dando origem aos seus principais metabólitos (PIETRA et al., 2024). Os taninos hidrolisáveis representam apenas cerca de 10% da produção total de taninos no mercado mundial (FAYE et al., 2021).

Devido às suas propriedades antioxidantes e a capacidade de formar complexos solúveis e insolúveis com proteínas, os taninos hidrolisáveis são amplamente utilizados na indústria alimentícia e farmacêutica (AMAROWICZ; JANIÁK, 2018; MONTEIRO et al., 2005; SHIRMOHAMMADLI; EFHAMISISI; PIZZI, 2018).

Figura 4 - Estruturas características dos taninos hidrolisáveis. (1) Ácido gálico; (2) Ácido hexa-hidroxidifênico; (3) Ácido elágico; (4) Pentagaloilglicose; (5) 2-O-digaloil-1,3,4,6-tetra-O-galoil-D-glucopiranoose; (6) Tellimagradin II.

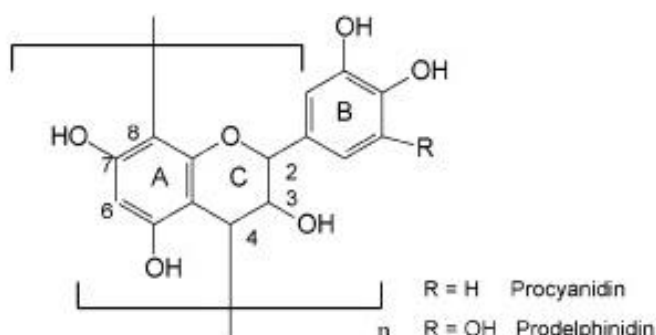


FONTE: (KOLECKAR et al., 2008)

Os taninos condensáveis (Figura 5), também conhecidos como proantocianidinas, são compostos que consistem em unidades flavonoides, como as

catequinas, com alto grau de condensação. Eles são derivados de flavan-3-ol e flavan-3,4-diol, que por sua vez são provenientes dos metabolismos do fenilpropanol, carboidratos simples (como hexoses, pentoses e dissacarídeos), e podem conter traços de aminoácidos (MONTEIRO et al., 2005). Os taninos condensados representam o segundo maior grupo de compostos polifenólicos naturais, sendo superados apenas pelas ligninas (SHADKAMI; ESTEVEZ; HELLEUR, 2009).

Figura 5 - Estrutura química de taninos condensados.



FONTE: (SHADKAMI; ESTEVEZ; HELLEUR, 2009)

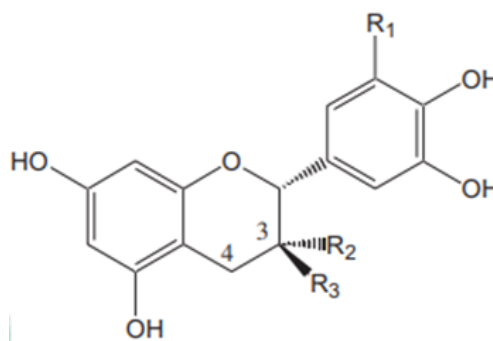
Esse tipo de composto é encontrado em porcentagens consideráveis na casca e madeira de diferentes árvores. Devido a sua maior reatividade, os taninos condensados contemplam mais de 90% do mercado mundial de taninos (DAS et al., 2020).

Devido à presença de centros assimétricos (Figura 6), os taninos condensáveis possuem diversos isômeros, sendo os principais a Catequina, Epicatequina, Galocatequina e Epigalocatequina (BULE; KHAN; NIAZ, 2020). A estereoquímica e a quantidade de grupos hidroxilas presentes em sua estrutura, confere a esse grupo a capacidade de formar complexos com proteínas, metais e outros compostos químicos (BULE; KHAN; NIAZ, 2020).

Os taninos condensados são amplamente utilizados na indústria de curtimento de couro (AYALEW; WODAG, 2023; PINTO et al., 2013). No entanto, devido à diversidade de suas características químicas, esses compostos encontram aplicações em diversos setores. Eles são empregados como flocculantes no tratamento de água (SANTOS et al., 2024), na produção de produtos farmacêuticos, como aditivos para ração, como agentes anticorrosivos para metais entre outras aplicações (AYALEW; WODAG, 2023). Além disso, os taninos condensados são

utilizados na formulação de adesivos para madeira, visando a substituição do fenol de origem petroquímica (DAS et al., 2020; ZHANG et al., 2023a). Isso ocorre devido a presença de grupos hidroxilas localizadas nos anéis fenólicos, o que facilita a extração desse composto em solventes polares, como água; formando polímeros maiores e mais estáveis que os taninos hidrolisáveis (PIETRA et al., 2024)

Figura 6 - Estrutura de unidades flavan-3-ol.



Procianidinas	R1 = H
Catequina	R2 = H; R3 = OH
Epicatequina	R2 = OH; R3 = H
Prodelfinidinas	R1 = OH
Galocatequina	R2 = H; R3 = OH
Epigalocatequina	R2 = OH; R3 = H

FONTE: Adaptado de (ZHANG et al., 2023a)

Pode-se notar que tanto os taninos hidrolisáveis quanto os condensáveis podem ser utilizados nas mesmas vertentes, como a indústria de alimentos e a farmacêutica. Isso deve-se ao fato de que, apesar das diferenças na sua estrutura química, esses dois grupos de moléculas possuem atividades pró e antioxidantes semelhantes, que podem variar com a concentração empregada (PIETRA et al., 2024).

Os taninos complexos recebem essa denominação pois são estruturalmente formados pela combinação de taninos condensados e hidrolisáveis, ou seja, unidades de proantocianidinas se ligam a unidades de galotaninos e/ou elagitaninos, por meio de um glicosídeo, formando compostos parcialmente hidrolisáveis (WASTOWSKI, 2018).

Por fim, tem-se os pseudotaninos, que são substâncias fenólicas simples de baixo peso molecular, presente junto aos taninos, como o ácido clorogênico. São

nomeados dessa forma devido a sua capacidade de também precipitarem gelatinas (SBFGNOSIA, [s.d.]; WASTOWSKI, 2018).

Os taninos podem ser encontrados em diferentes porcentagens em várias espécies, isso porque fatores como habitat, época de colheita e técnicas de extração podem influenciar (DHAWALE et al., 2022).

Os taninos hidrolisáveis podem ser encontrados em espécies como *Rosa rugosa* (SHIMOZU et al., 2017), Myrabolans (*Terminalia e Phyllanthus*) (FRADINHO et al., 2002), *Coriaria nepalensis* (GUO et al., 2024), Castanheira (*Castanea sativa*) (KHATIB et al., 2023). Já os taninos condensáveis são mais facilmente encontrados nas árvores de Acácia Negra (*Acacia mearnsii*) (DE MORAES et al., 2023).

No Brasil, as espécies mais utilizadas para a extração de taninos são Acácia Negra (*Acacia mearnsii*), Barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*), Quebracho (*Schinopsis balansae*), Goiabeira (*Psidium guayava Raddi*), Murici (*Byrsonima verbascifolia Rich*) (CARNEIRO, 2006; WASTOWSKI, 2018). Além dessas espécies também há diferentes estudos que citam *Eucalyptus astringens*, Mangue-vermelho e mague-branco (*Rhizophora candelaria, R.mangle*) e Angico-vermelho (*Anadenanthera colubrina var. Cebil*) como plantas com potencial de extração de taninos (BENIGNO PAES et al., 2010).

Alguns trabalhos sobre a quantificação de taninos estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Quantificação de taninos em diferentes estudos e espécies.

ESPÉCIE	SOLVENTE	ÍNDICE DE STIASNY	SUBST. TÂNICAS %	SUBST. NÃO TÂNICAS %	AUTOR
<i>T. teraptera</i>		88% e 37%	-	-	
<i>A. A. boonei</i>	1) Água destilada	77% e 11%	-	-	(ANTWI-BOASIAGO; ANIMAPAUH, 2012)
<i>F. elastic</i>	2)NaOH	74% e 26%	-	-	
<i>A. mollissima</i>	Água, Metanol, Etanol e Acetato de etila	89 - 96%	5,3 - 39,99%	-	(RHAZI et al., 2019)
<i>Vitis vinifera</i>	Soluções aquosas de NaOH, NaHCO ₃ ,Na ₂ CO ₃	39 - 62%	-	-	(PING et al., 2011)
<i>Schinopsis balansae</i>	Água e sulfito de sódio		-	-	
<i>Quercus robur L.</i>	Acetona e Água	-	-	-	(POATY et al., 2010)
<i>Castanea sativa Mill.</i>	Água		-	-	
<i>Vitis vinifera</i>	-		-	-	
<i>E. urophylla x</i>					
<i>E. camadulensis</i>	1)Água 2)Água + 5% sulfito de sódio	43,4% e 44,7%	7,43%	-	(SARTORI et al., 2018)
<i>E. urphylla híbrido</i>		20,1% e 27,5%	6,11%	-	
<i>Mimosa tenuiflora</i>		65,80%	37,31% *	-	
<i>Mimosa caesalpiniiifolia</i>		93,20%	18,99% *	-	
<i>Anacardium occidentale</i>		94,90%	37,27% *	-	
<i>Stryphnodendron adstringens</i>	Etanol e Acetona	89,50%	22,13% *	-	(UCELLA-FILHO et al., 2022)
				-	
<i>Acacia mearnsii</i>		85,70%	21,42% *	-	

<i>Quercus Alba</i>	1) Etanol 2) Éter etílico 3) Éter dietílico	-	-	-	(AYALEW; WODAG, 2023)
<i>Eucalyptus globulus</i>		-	4,61	12,77%	
<i>Eucalyptus robusta</i>		-	2,17	8,08%	
<i>Eucalyptus tereticornis</i>		-	7,03	18,48%	(ZHANG et al., 2023a)
<i>Acacia mearnsii</i>		-	48,17	7,90%	
<i>Pinus massoniana</i>		-	2,9	1,80%	
<i>P. ayacahuite</i>		55,7% e 44,9%	4,71 - 1,34% *	-	
<i>P. douglasiana</i>		31,29% e 44,29%	4,55 - 1,41% *	-	
<i>P. patula 7.54</i>	1) Etanol 2) Água e ácido acético glacial	68,14% e 64,6%	5,14 - 1,46% *	-	(FERIA-REYES et al., 2023)
<i>P. pseudostrobus</i>		47,12% e 33,78%	2,32 - 0,35% *	-	
<i>P. rudis</i>		8,61% e 8,18%	0,65 - 0,14% *	-	
<i>Anadenanthera peregrina</i>	Água e sulfito de sódio	~ 74 - 95%	9,93 - 20,46% *	0,65 - 6,77%	(SOUSA et al., 2019)
<i>Mimosa tenuiflora</i>		83,39%	23,40% *	4,30%	
<i>Mimosa caesalpiniiifolia</i>	Água	91,27%	8,38% *	0,80%	(MARQUES et al., 2021)
<i>Acacia mangium</i>		83,89%	12,41% *	2,39%	
<i>Azadirachta indica</i>		73,18%	5,02% *	2,09%	
<i>Rhizophora apiculata</i>	1)Água e Acetona 2)Metanol	-	83,9% e 81,9%	-	(IRMAN et al., 2022)
<i>Eucalyptus grandis</i>		-	58,62% *	-	
<i>Eucalyptus saligna</i>		-	15,91% *	-	
<i>Eucalyptus dunnii</i>	Etanol	-	0,35% *	-	(BARBOSA et al., 2021)
<i>Corymbia maculate</i>		-	0,53% *	-	

<i>Eucalyptus globulus</i>	Água, hidróxido de sódio, sulfito de sódio, carbonato de sódio	49,86 - 74,60%	-	-	(AMARI et al., 2021)
<i>A. xalapensis</i>		51,10%	13,12% *	-	
<i>P. serotina</i>	Etanol e Ácido acético glacial	36,12%	4,65% *	-	(RUIZ-AQUINO et al., 2023)
<i>Q. crassifolia</i>		53,29%	10,29% *	-	
<i>Q. laurina</i>		41,21%	6,75% *	-	
*Resultados	expressados	em	%	de	taninos condensados

3.3. Métodos de extração de taninos

A qualidade e o rendimento dos taninos obtidos são significativamente influenciados pelo método de extração empregado, o que requer padronização e otimização do processo. A extração mais comum envolve o uso de água como solvente, às vezes com aplicação de pressão ou não (CARNEIRO, 2002; CHUPIN et al., 2013; VIEIRA et al., 2011)

Fernandes et al. (2017); Ravber; Knez; Škerget, (2015) e Vergara-Salinas et al. (2013) estudaram a extração de taninos de diferentes amostras, em diferentes condições de temperatura e pressão. Fernandes et al. (2017) utilizaram como solventes água, etanol e etanol:água 50% (v/v), em pressões de 250 e 500Mpa. Ravber; Knez; Škerget, (2015) utilizaram como água como solvente, e realizaram a extração em uma atmosfera inerte de N₂ a uma pressão de 20 bar, a 100°C. Já Vergara-Salinas et al. (2013) utilizaram uma extração com água quente pressurizada, com temperaturas variando entre 50°C e 200°C, tempos de extração de 5 e 30 min e pressão de 10,2 atm.

Talmaciu et al. (2016) e Pansera et al. (2004) estudaram a extração de taninos de diferentes espécies com a utilização de fluidos supercríticos, utilizando o CO₂ como fluido e como co-solventes etanol (70%), etanol e água. Fluidos supercríticos são fluidos que possuem propriedade intermediárias de substâncias tanto no estado líquido quanto gasoso e por isso há menor degradação térmica dos compostos analisados (AJILA et al., 2011; DOS SANTOS, 2011).

Extrações de taninos de diferentes biomassas utilizando solventes como etanol (MARKOM et al., 2007; PANSERA et al., 2004b; RAMOS et al., 2013), metanol (VIJAYALAXMI; JAYALAKSHMI; SREERAMULU, 2015), acetona (ASPÉ; FERNÁNDEZ, 2011; RAMOS et al., 2013), dentre outros reagentes, também são muito utilizadas. Nas extrações aquosas pode haver também o emprego de sais, como sulfito de sódio (Na₂SO₃) (CHUPIN et al., 2013), bissulfito de sódio (NaHSO₃) (VIEIRA et al., 2011), carbonato de sódio (Na₂CO₃) (VIEIRA et al., 2011), ou bases como o hidróxido de sódio (NaOH) (CHUPIN et al., 2013).

Maiores temperaturas favorecem a extração dos compostos de interesse. No entanto, temperaturas muito elevadas também podem favorecer a extração de compostos não fenólicos, induzindo uma modificação estrutural dos taninos, onde

uma maior temperatura diminuiu a concentração de ácido gálico no extrato, como observado por Ramos et al. (2013).

Melhores temperaturas de extração também variam de acordo com as espécies estudadas. Para a extração de taninos de Acácia as melhores condições são entre 94-100°C; Quebracho e Pinus mostram melhores resultados para temperaturas inferiores a 70°C, e Eucalyptus obtém melhores resultados para extrações realizadas entre 70-100°C (CARNEIRO, 2002).

3.4. Métodos de quantificação de taninos condensados

Vários métodos de quantificação de taninos condensados são encontrados na literatura, entre eles o método da vanilina, que é um ensaio químico colorimétrico para meta-difenóis, onde os difenóis simples também reagem (WASTOWSKI, 2018).

Outro método mencionado é o método do butanol ácido, que possui princípios semelhantes ao método da vanilina, no entanto é específico para taninos condensados. É um método clássico, porém não é adequado para quantificação. Tal método requer a utilização de padrão interno e o rendimento da cor varia com a estrutura dos taninos (PALACIOS et al., 2021; SCHOFIELD; MBUGUA; PELL, 2001; WASTOWSKI, 2018)

Há também o método do pó-de-couro, utilizado na análise de taninos para curtimento de couro, no entanto é considerado um método trabalhoso e demorado. O intuito deste procedimento é determinar qual a porcentagem de sólidos adsorvidos que reagem com a pele, reproduzindo o processo de transformação da pele em couro (CARNEIRO, 2002; KURIA; OMBUI; ONYUKA, 2016; YAZAKI et al., 1993).

O método de Stiasny é um método considerado rápido para análise de taninos que serão utilizados na síntese de adesivos para madeira. A partir dele é possível quantificar, gravimetricamente, a porcentagem de sólidos de um extrato que corresponde à de taninos condensados, capazes de reagir com formaldeído em meio ácido (HCl) (ANJOS et al., 2024; PAIVA et al., 2023). Neste método, a mistura contendo o extrato produzido, formaldeído e ácido clorídrico é mantida sob refluxo, e os taninos condensados, que são capazes de reagir com o formaldeído, precipitam. Após a reação, a mistura é filtrada, seca em estufa e pesada, e o resultado expresso

como número de precipitação com o formaldeído é conhecido como Índice de Stiasny (DA SILVA, 2001).

A espectrofotometria UV-Vis é outro método utilizado para a quantificação de taninos, possui uma forte relação com os resultados obtidos pelo Índice de Stiasny, realizando uma quantificação mais rápida (OGAWA; YAZAKI, 2018; YAZAKI et al., 1993). Para utilização da técnica não é necessário uso de reagentes nem mesmo um pré-tratamento da amostra. As substâncias tânicas, absorvem na região do ultravioleta, entre 200 e 300nm, devido à presença dos anéis aromáticos, principais grupos cromóforos presentes nos extratos tânicos, como observado por Grasel; Ferrão; Wolf, (2016).

3.5. Gênero *Corymbia*

Em 1995, Ken Hill e Lawrie Johnson descreveram formalmente pela primeira vez o gênero *Corymbia* (BROOKER, 2000), que até então era incluído no gênero *Eucalyptus*. As árvores desse gênero são nativas da Oceania (PEREIRA et al., 2021). O gênero *Corymbia* tem ganhado destaque no setor florestal devido às suas características competitivas, como a alta capacidade produtiva, alto volume e densidade de madeira, boa adaptação a diferentes regiões edafoclimáticas, com algumas espécies sendo tolerantes a diferentes pragas e doenças, e também a estresses ambientais, como frio, vento e geada (PEREIRA et al., 2021; REIS et al., 2014).

A espécie *Corymbia citriodora* em sua área de ocorrência natural pode ser encontrada em altitudes que variam de 70m a 1000m, com temperaturas variando de 5°C a 36°C dependendo da subespécie. Ela requer uma precipitação pluviométrica anual mínima de 650mm. Estudos mostraram que pode suportar temperaturas mínimas de -3°C, máximas de 39°C e um período de seca de 5 a 7 meses (REIS et al., 2013; VIEIRA, 2004). Sua casca é lisa e decídua, possuindo colorações branca, cinza, rosa a acobreado, dependendo do estágio de intemperismo. A espécie é resistente ao fogo e amplamente utilizada para extração de óleo essencial de suas folhas. Pode chegar a um percentual de 30% de casca (NAGLE, 2016; SEGURA, 2015).

A espécie *Corymbia torelliana* ocorre naturalmente em altitudes que variam de 30 a 750m e temperaturas que oscilam 12°C e 31°C (HODEL, 2012). Estudos mostram que a espécie é capaz de resistir ao frio extremo, suportando temperaturas mínimas de -10°C e geadas (REIS et al., 2014). Possui uma casca persistente, escamosa, de cor cinza a pardo-escura e verde (HODEL, 2012; REIS et al., 2014) Além de ser resistente a danos causado pelo vento, há evidências que em hibridação com *C. citriodora* apresenta potencial de crescimento e resistência a pragas (SEGURA, 2015)

Os híbridos de *C. citriodora* x *C. torelliana* possuem maior capacidade de enraizamento quando utiliza-se a espécie *torelliana* como genitor feminino, o que facilita a propagação, visto que espécies do gênero *Corymbia* são consideradas de difícil propagação (DAMACENA, 2019; FERNANDES, 2020). Loureiro et al. (2019) encontrou densidades entre 500 e 600 kg.m⁻³ para diferentes clones de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*, o que mostra que os híbridos dessas espécies possuem uma densidade intermediária em relação às espécies das quais são provenientes, visto que as madeiras de *Corymbia* sp. possuem densidades básicas entre 400 e 650 kg.m⁻³ (LEMOS et al., 2012; SEGURA, 2015).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Caracterização química da casca

Os procedimentos analíticos aplicados para a caracterização química da casca de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* estão relacionados na Tabela 2.

Tabela 2 – Procedimentos analíticos utilizados na caracterização química.

Parâmetros	Procedimentos
Preparo de amostra	TAPPI T264 CM-97 (1998)
Extrativos Totais	TAPPI T204 CM-97 (1997)
Suberina	(PEREIRA, 1988)
Ácidos Urônicos	SCOTT (1979)
Carboidratos	SCAN TEST METHODS, (1993)
Lignina Solúvel	TAPPI UM 250 (1998)
Lignina Insolúvel	TAPPI T222 om-02 (1998)
Cinzas	TAPPI T211 om-97 (1998)
Metais	TAPPI 266 om-94 (1998)
Sílica	TAPPI 244 om-11 (1998)
Poder Calorífico Superior (PCS)	TAPPI 684 om-87 (1998)
CNHS-O	EM 15104:2011-04

4.2. Análise por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para determinar os grupos químicos funcionais. A casca foi macerada e peneirada, recolhendo-se a fração que passou na peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na de 60 mesh. Aproximadamente 2mg de amostra foi analisada em um instrumento Bruker VERTEX 70 utilizando o método Reflectância Total Atenuada (ATR) na faixa de 350-4000 cm^{-1} . A análise foi realizada no Laboratório de Materiais, interfaces e Soluções (MatIS), Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

4.3. Análise de compostos fenólicos por Cromatografia Líquida acoplada a Espectrometria de Massa (LC/MS)

Para análise de compostos fenólicos por LC/MS foram pesadas 2,5 g de amostras de casca e transferidos para frascos contendo 20 mL de metanol na

concentração de 70% (v/v), os quais permaneceram no banho ultrassônico pelo período de 1 h. Posteriormente, o material foi centrifugado a uma rotação de 1500 rpm durante 15 minutos a 4°C e filtrado à vácuo em cadinho de porosidade nº2 seguido de filtração em filtro de seringa com poro de 0,45 µm.

Aproximadamente 400 uL dos extratos foram colocados em frascos e 5,0 uL foram injetados no sistema LC/MS do NuBioMol (Núcleo de Análise de Biomoléculas-UFV, Brasil) utilizando uma coluna de cromatografia Agilent Eclipse Plus RRHD, (1,8 µm, 2,1x150 mm) com fluxo de 0,25 mL/min, acoplado *online* a um espectrômetro de massas QQQ triplo quadrupolo (Agilent). A fase móvel foi composta pelos tampões A (ácido acético/água 0,02% (v/v)) e B (acetonitrila/ácido acético 0,02% (v/v)) e foi utilizado o seguinte programa de gradiente: rampa linear começando em 2% (B), aumentando até 20% (B) por 8 min, aumentando para 40% (B) por 15 min e aumentando para 98% (B) por 18 min. Em seguida, 98% (B) foi mantido durante 3 min (21 min) e um gradiente linear descendente começando em 98%, diminuindo para 2% (B) por 1 min (22 min), seguido por uma condição de equilíbrio a 2% (B) por 3 minutos (25). O espectrômetro de massa foi operado em modo alternado negativo/positivo e a amostra varrida por Monitoramento de Reações Múltiplas (MRM) usando as transições de massa para compostos fenólicos. As amostras foram quantificadas pelo método de padronização externa, sendo as curvas analíticas construídas por diluições das soluções estoque dos padrões descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Padrões externos empregados para a determinação de compostos fenólicos.

Padrões
4-hidroxi-3-metoxicinamaldeído
4-hidroxi-flavona
7-hidroxi-flavona
Ácido 4-hidroxibenzóico
Ácido Caféico
Ácido Clorogênico
Ácido neoclorogênico
Ácido <i>p</i> -cumárico
Ácido protocatecuico
Ácido Sinápico
Ácido Transcinâmico
Ácido Vanílico
Álcool Coniferílico

Cafeína
Catequina
Chalcona
Cumarina
Curcumina
Daidzen
Genisteína
Isoferúlico
Narigenina
N-propil galato
Quercetina
Teotrombina
Vanilina

Os espectros de massa gerados foram processados utilizando o software Skyline para obter os cromatogramas de íons extraídos (XIC) de cada transição e os valores de área, como indicativos da abundância de cada composto fenólico.

4.4. Análise química das cascas de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* via Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas por Pirólise (Py-GC/MS)

A análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas por pirólise (Py-GC/MS) foi realizada utilizando cerca de 0,1mg de serragem da amostra que foi submetida a pirólise rápida em um pirolisador de micro-forno (Frontier Laboratories Ltd., Fukushima, Japão) conectado a um sistema GC-MS (Shimadzu, modelo QP2020). A pirólise foi realizada a 550°C e a interface da válvula a 290°C. Os parâmetros de operação do GC foram: temperatura do injetor (250°C); coluna capilar UltraALLOY®(UA5, 30m x 0,25mm ID, espessura de filme de 0,25µm); temperatura inicial do forno (40°C por 5 min), aquecida a 6°C/min até 280°C e mantida durante 15 min; e gás de arraste hélio (1mL/min) em modo split a 20:1 proporção. O espectrômetro de massa foi operado em modo de ionização por impacto de elétrons a 70eV e varredura de massa com intervalo de 30-500 m/z. Os compostos liberados foram identificados comparando seus espectros de massa com a biblioteca espectral GC-MS (NIST17) e com dados da literatura. O experimento foi realizado em duplicata, e os 60 picos com maior área foram analisados, destes

apenas o que continham área superior a 1% e similaridade superior a 90% com a biblioteca foram considerados. Essa metodologia foi adaptada de David et al. (2021).

4.5. Extração de taninos

A casca analisada foi obtida através da empresa Aperam, na localidade de Capelinha/Itamarandiba. A amostra é proveniente de uma madeira de 7 anos, e foi colhida de 3 árvores diferentes e misturadas até obtenção de aproximadamente 100kg, homogeneizadas e retiradas amostras de 20kg para envio a cidade de Viçosa, onde as análises foram realizadas no Laboratório de Celulose e Papel e Laboratório de Painéis e Energia da Madeira, pertencentes a Universidade Federal de Viçosa.

Para a realização do presente estudo foram utilizadas amostras de casca do clone do híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*. As amostras foram secas em estufa na temperatura de 40°C, até massa constante, para a posterior realização do experimento.

Para a extração dos taninos foram utilizadas 20 g (% a.s.) de casca. Cada amostra foi colocada em um béquer e adicionado água, resultando em uma proporção de água/casca de 20:1 (m/m). Em sequência foram acrescentadas em cada tratamento as porcentagens do sal sulfito de sódio anidro P.A/ACS (Na_2SO_3); sendo 0% (testemunha, sem adição de sal), 2%, 4% e 6% em relação a massa seca de casca.

Os béqueres foram tampados com papel alumínio e levados para aquecimento em banho-maria, as extrações foram realizadas com três variações de tempo e temperatura, sendo eles 90, 120 e 180 minutos e 60°C, 75°C e 90°C, respectivamente, em triplicata.

Após o banho maria, o extrato foi filtrado utilizando uma peneira com malha de 1,0 mm². A solução obtida ficou em repouso por 24 horas, e o sobrenadante foi recolhido e novamente filtrado em uma flanela, e posteriormente filtrado em um cadinho de vidro sinterizado de porosidade 1. O líquido obtido foi concentrado em conjunto extrator soxhlet até 150 ml para a determinação do teor de sólidos e do índice de Stiasny.

4.6. Determinação do teor de sólidos

O teor de sólidos foi determinado em duplicata, utilizando 5g do extrato concentrado. A amostra foi transferida para uma placa de petri e levada para estufa a temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ até a massa constante. O teor de sólidos foi calculado pela diferença de massa inicial e final da amostra, de acordo com a equação (1).

$$TS = \frac{(P2 - P1)}{m} \times 100 \quad (1)$$

Em que: TS: teor de sólidos da amostra; P1: Massa inicial do extrato; P2: Massa final do extrato, m: massa inicial do extrato.

4.7. Determinação de polifenóis pela reação de Stiasny

O índice de Stiasny foi determinado pelo método utilizado por Mori (1997). Foi utilizado para cada amostra, 20 g do extrato concentrado adicionados 10 g de água deionizada, 4 ml de Formaldeído P.A - ACS (37% m/m) e 2ml de HCl 10N, previamente preparado a partir do Ácido Clorídrico - 37% P.A - ACS. As substâncias foram colocadas em um balão de fundo chato e aquecido durante 30 minutos, sob refluxo, com o auxílio de uma chapa aquecedora com agitação mecânica e de um condensador.

Após o término da reação, o extrato foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado de porosidade 3 e seco em estufa a temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, até massa constante. A partir da massa do precipitado foi calculado o índice de Stiasny, conforme equação (2).

$$I.S = \left(\frac{P2}{P1} \right) \times 100 \quad (2)$$

Em que: I.S: índice de Stiasny (%); P1: massa total de sólidos em 20 g de extrato; e P2: massa seca do precipitado tanino-formaldeído.

4.8. Balanço de massa da extração de taninos

O rendimento em porcentagem de sólidos (RS) foi obtido conforme a equação (3).

$$RS = \frac{TS * 150g \text{ (massa total do extrato)}}{5g \text{ (massa do extrato)}} \quad (3)$$

Onde: TS = teor de sólidos (%)

O rendimento gravimétrico em taninos (RT) foi obtido conforme a equação (4).

$$RT = \frac{RS * IS}{100} \quad (4)$$

Onde: RS = rendimento em porcentagem de sólidos; IS = índice de Stiasny.

O teor de sólidos não tânico (RNT) foi obtido pela diferença entre o rendimento em porcentagem de sólidos e o rendimento gravimétrico em taninos.

$$RNT = RS - RT \quad (5)$$

4.9. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA/DTG) para determinação da estabilidade térmica e massa residual do extrato tânico foi realizada sob atmosfera de gás nitrogênio, com vazão constante de 50 mL.min⁻¹, no DTG-60H (Shimadzu). Amostras pré-secas (4 mg) foram colocadas em cadinhos de alumina e aquecidas sob taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ na faixa de temperatura de 25 a 750°C para avaliar a perda de massa em função da temperatura. A segunda curva (DTG) foi derivada da primeira derivada das curvas TGA.

4.10. Delineamento experimental

O experimento foi instalado em Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC). O experimento foi realizado em duplicata, em um fatorial triplo, onde os

fatores analisados foram temperatura (60,75 e 90°C), tempo (90, 120 e 180 minutos) e adição de sal (0%, 2%, 4% e 6%) para obter os rendimentos em sólidos totais, Índice de Stiasny e rendimentos em taninos e não taninos.

Os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors e Cochran para testar a normalidade e homogeneidade das variâncias, respectivamente. Em seguida, procedeu-se a análise de variância pelo teste F, sendo as médias comparadas pelo teste Tukey a 95% de probabilidade, utilizando o software Sisvar.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização Química da Casca

Os resultados da composição química da casca do híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição química estrutural da casca do híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*

Composição Química		Valor Médio
Extrativos Totais		8,86%
Suberina		10,03%
Ácidos Urônicos		3,39%
Cinzas		3,65%
Lignina Solúvel		4,00%
Lignina Insolúvel		20,75%
Carboidratos	Arabinana	1,18%
	Galactana	0,82%
	Glicana	29,35%
	Xilana	19,55%
	Manana	0,00%
Carbono		47,75%
Hidrogênio		5,52%
Nitrogênio		0,19%
Enxofre		0,07%
Oxigênio		42,82%
PCS		18,3 MJ/Kg

Dentro da porcentagem média de 8,86% de extrativos totais, 85,89% deste total corresponde aos componentes extraíveis em solventes polares (acetona e água), tais como glicerol e ácido gálico, enquanto o restante corresponde aos extraíveis em solvente apolar (diclorometano), como ácido palmítico e ácido 9-octadecenóico.

A casca de híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* analisada apresentou um percentual significativo de suberina, uma macromolécula lipofílica, formada a partir de ácidos graxos longos e glicerol, encontrada na parede celular de algumas células vegetais, responsável pela impermeabilização e baixa absorção de água dos tecidos vegetais (GRAÇA, 2015; PEREIRA, 1988; SERRA; GELDNER,

2022). Sartori et al. (2022) encontraram valores de 19,7% para amostras de casca de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*.

Os valores obtidos para lignina total (24,75%) são comparáveis aos resultados reportados por Andrade et al. (2010), que estudaram a composição química da casca de diferentes clones de *Eucalyptus* e encontraram como resultado 24% de lignina total. No entanto, os valores obtidos no presente estudo para extrativos totais (8,86%) e carboidratos (50,9%) diferiram dos observados pelos autores que obtiveram como resultados 4% para extrativos e 71% para carboidratos.

No estudo realizado por Pena-Vergara et al. (2022), que analisaram resíduos (casca e copa de árvores) de várias espécies de *Eucalyptus*, foram encontrados valores médios de 11% para extrativos, 24% para lignina total, 4% para cinzas e 55% para holocelulose, que é a soma dos teores de celulose e hemiceluloses. Os valores deste trabalho são similares aos obtidos pelos autores, a exceção do teor extrativos totais o qual ficou 4% inferior.

Segura (2015) e Fernandes (2022) ao estudarem a composição química do lenho e da casca de clones de híbridos de *Corymbia* spp. obtiveram resultados semelhantes aos obtidos no presente estudo para a casca deste mesmo híbrido, principalmente para os teores de extrativos, onde obtiveram os valores de 2,5-2,5% e 3-5%; e lignina total, onde obtiveram os valores de 18-20% e 25-27%, respectivamente.

A composição química elementar da casca do híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* foi apresentada na Tabela 4. Os resultados obtidos para Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio foram 47,75%, 5,52%, 0,19%, 0,07% e 42,82% respectivamente. Tais resultados mostraram-se similares aos resultados obtidos por Pena-Vergara et al. (2022) ao estudarem resíduos florestais para a geração de energia, que obtiveram 47,5-48% de Carbono, 5,5% de Hidrogênio, 41,7-42,7% de Oxigênio, e 0,1% para Nitrogênio e Enxofre.

Loureiro et al (2019) estudando a composição química elementar da madeira, onde eles obtiveram os valores médios de 44,5% para carbono, 5,5% para hidrogênio, 49,14% para oxigênio e 0,7% para nitrogênio.

Na Tabela 5 encontram-se os valores obtidos para os teores de minerais presentes na amostra da casca.

Tabela 5 – Composição mineralógica da casca de híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*.

Elementos menores	Valor médio
Fe (ppm)	299,50
Cu (ppm)	6,68
Mn (ppm)	536,00
Mg (ppm)	604,00
Ca (ppm)	19031,50
K (ppm)	2022,00
Sílica (%)	0,26

De acordo com Zielenkiewicz et al. (2017) a composição mineralógica nas cascas de biomassas pode variar, não só entre diferentes espécies, mas também em função dos tipos dos solos e das adubações utilizadas nas plantações.

Os principais elementos presentes na casca são cálcio, potássio e magnésio, bem como na madeira de qualquer espécie arbórea (ZIELENKIEWICZ et al., 2017). Cálcio e potássio são essenciais para o crescimento e desenvolvimento da planta, visto que estão presentes na osmorregulação, expansão celular, síntese de paredes celulares, regulação enzimática e outros fatores (FROMM, 2010; ZIELENKIEWICZ et al., 2017).

A partir da composição dos minerais, assim como a composição química estrutural e elementar da biomassa é possível definir o uso da biomassa, para produção de biocompostos ou a ciclagem de nutrientes no solo da plantação. Por exemplo, o cálcio é o elemento mais abundante na amostra, com um valor médio de 19.031,50 ppm. Este elemento sugere um potencial uso da casca como corretivo de solo para neutralizar a acidez, além de ser uma fonte de cálcio para plantas (VELOSO et al., 2020). O cálcio também pode conferir rigidez e resistência estrutural a produtos derivados da casca. O potássio também é um nutriente essencial para o crescimento das plantas e a produção de frutos. É significativo para aplicações agrícolas, particularmente em fertilizantes, onde este elemento é vital para a regulação osmótica e ativação enzimática nas plantas (MOREIRA; SALVADOR; MORAES, 2024).

O poder calorífico superior (PCS) da casca do híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* foi de 18,3 MJ/kg (4370,88 kcal/kg). O resultado obtido neste trabalho foi semelhante aos valores obtidos por Neiva et al. (2018) e Pena-Vergara et al. (2022b), ao estudarem casca de híbridos de *Eucalyptus grandis*

x *Eucalyptus urophylla* (17,0 MJ/kg) e *Eucalyptus urophylla* (18,4 MJ/kg), respectivamente.

O PCS é uma característica fundamental, pois a partir do seu valor tem-se uma perspectiva da energia potencialmente disponível do material analisado. A análise conjunta do PCS e da composição elementar nos permite decidir se o material possui boas características para fins energéticos, seja para queima direta ou para a obtenção de combustíveis de segunda geração. Isso ocorre porque a energia gerada pelo material está diretamente ligada a entalpia dos componentes químicos presentes (JAISWAL, 2024; POORNIMA et al., 2024).

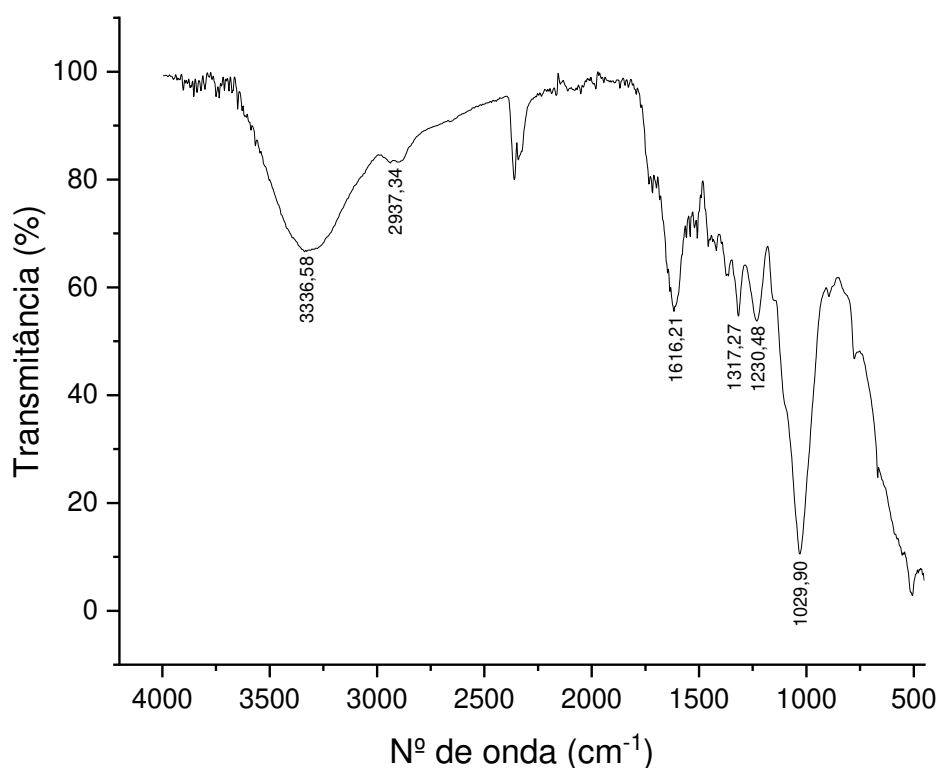
5.2. Análise por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro obtido a partir da análise de FTIR está apresentado na Figura 7. A vibração que aparece no comprimento de onda de 3336 cm^{-1} está no intervalo de $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, que corresponde as hidroxilas -OH, associadas a álcoois, fenóis ou ácidos, provenientes de moléculas de celulose, hemiceluloses e ligninas (EMMANUEL; ODILE; CÉLINE, 2015; GONULTAS; CANDAN, 2018; MOPOUNG; DEJANG, 2021). Esses compostos são característicos de materiais vegetais e sugerem que a casca possui uma estrutura rica em biopolímeros. A presença de hidroxilas permite que a casca tenha uma boa capacidade para formação de ligações de hidrogênio, o que pode ser útil na produção de materiais compósitos, adesivos ou como matéria-prima em processos de biorrefinaria para extração de celulose e hemiceluloses (DEWANTORO et al., 2024).

As vibrações de estiramento de ligações -CH são observadas em 2937 cm^{-1} , e decorrem da presença de grupos metil e metileno associados a moléculas de lignina e hemiceluloses (EMMANUEL; ODILE; CÉLINE, 2015; MOPOUNG; DEJANG, 2021).

A banda observada em 1616 cm^{-1} é característica de vibração de estiramento de ligações C=O de carbonila e de grupos ésteres da lignina (SHI; XING; LIA, 2012). Tanto as ligações -CH e as carbonilas levam a possibilidade de utilização da casca em aplicações que exigem propriedades antioxidantes ou em substitutos de produtos petroquímicos, como plásticos e adesivos.

Figura 7 - Espectro de FTIR da casca de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*.



No comprimento de onda de 1314 cm^{-1} são observadas vibrações provenientes de ligações $-\text{CH}_2$ indicam a presença de celulose cristalina e também $-\text{CO}$ derivadas de grupos siringil da lignina (MÜLLER et al., 2008; TRAORÉ; KAAL; MARTÍNEZ CORTIZAS, 2018). A celulose cristalina é uma forma de celulose que tem uma estrutura altamente ordenada e pode ser utilizada na fabricação de nanocelulose, que é um material com diversas aplicações em embalagens, biocompósitos e até em indústrias eletrônicas (JOSHI; SHUKLA; CHAUHAN, 2024). A banda observada em 1230 cm^{-1} é característica de vibrações de deformação angular de ligações $=\text{CH}$ de anel aromático de siringila, e também de ligações $-\text{CO}$ em outros tipos de ligninas e hemiceluloses, mais especificamente derivados das xilanas (GONULTAS; CANDAN, 2018; MOPOUNG; DEJANG, 2021). A siringila é um composto típico da lignina, particularmente de ligninas encontradas em angiospermas. Essas estruturas aromáticas têm potencial para serem convertidas em produtos químicos de alto valor. A extração e utilização da lignina siringila poderiam ser direcionados à produção de aditivos para combustíveis ou na síntese de materiais aromáticos para indústria química (CHEN; MOSIER; LADISCH, 2024).

Por fim, a banda intensa e larga em 1029 cm^{-1} corresponde a vibrações de deformação angular de ligações -OH e de estiramento de ligações C-O presentes em álcoois, fenóis, éteres e ésteres provenientes de hemiceluloses e ligninas (EMMANUEL; ODILE; CÉLINE, 2015; GONULTAS; CANDAN, 2018; SHI; XING; LIA, 2012). A presença destes grupos funcionais confere ao material o potencial para serem utilizados em processos de biorrefinaria para a produção de produtos químicos renováveis, como álcoois para biocombustíveis ou fenóis para a produção de bioplásticos (DEMUNER et al., 2019).

5.3. Análise de compostos fenólicos por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (LC/MS)

Dos 26 padrões analisados, apenas 8 compostos foram detectados, como pode ser observado no cromatograma da Figura 8. Os compostos estão descritos na Tabela 6, onde também se encontram as equações de reta da curva analítica de cada composto, o valor de R^2 , a área obtida e a concentração do composto em $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de solução. Após a realização do processo de extração e centrifugação, cerca de 2mL de extrato foi obtido.

Figura 8 - Cromatograma obtido por meio da análise de polifenóis via LC/MS

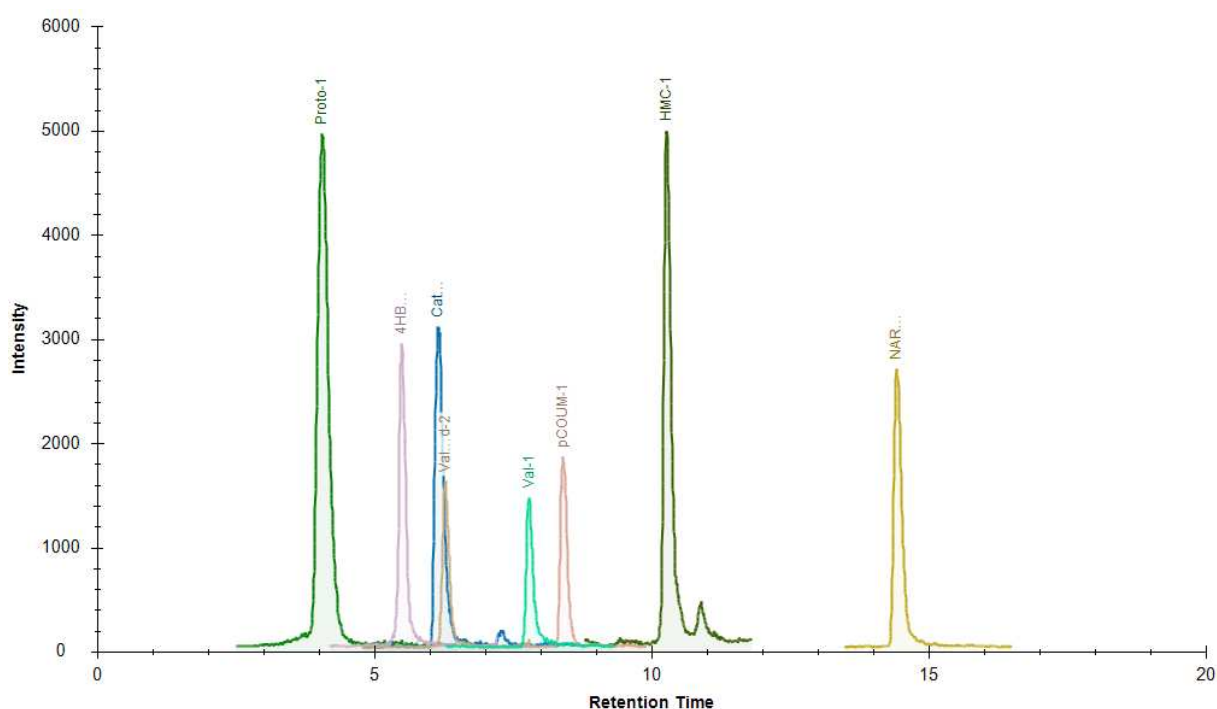
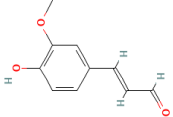
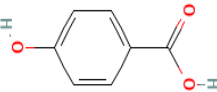
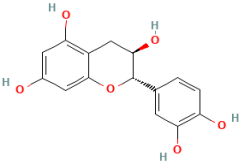
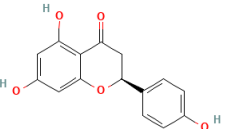
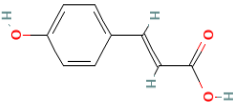
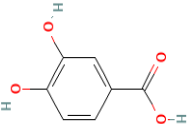
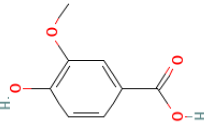
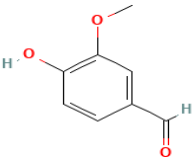


Tabela 6 - Teor de polifenóis da casca do híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* identificados por LC/MS.

Padrão	Estrutura	Código	Curva	R ²	Área	[] mg.mL ⁻¹
4-hidroxi-3-metoxicinamaldeído		HMC-1	Y = 314,77x	0,9989	4,64E+04	0,147
Ácido 4-hidroxobenzóico		4HB-NEG-1	Y = 69,443x	0,9994	2,48E+04	0,357
Catequina		Catech-1	Y = 14,385x	0,9989	3,36E+04	2,4
Narigenina		NARING-1	Y = 113,54	0,9981	2,70E+04	0,24
Ácido p-cumárico		pCOUM-1	Y = 695,78x	0,9997	1,61E+04	0,23

Ácido protocatecuico		Proto-1	$Y = 4,3379x$	0,9865	6,88E+04	15,86
Ácido Vanílico		Valacid-2	$Y = 0,2288x$	0,9838	1,33E+04	58,13
Vanilina		Val-1	$Y = 32,21x$	0,9940	1,26E+04	0,39

Os compostos fenólicos encontrados em maiores porcentagens relativas de área e conseqüentemente maiores concentrações foram Ácido Vanílico com uma concentração de 58,13mg/mL e Ácido Protocatecuico com uma concentração de 15,86mg/mL no extrato. O ácido vanílico é muito utilizado na formulação de medicamentos, cosméticos e na aromatização de alimentos (YALAMEHA; NEJABATI; NOURI, 2023). Suas propriedades antioxidantes e antimicrobianas também são valorizadas em cosméticos e produtos de saúde (ZHENG et al., 2024). O ácido protocatecuico pode ser utilizado como ingrediente ativo em suplementos alimentares, produtos nutracêuticos e medicamentos com efeitos anti-inflamatórios e antioxidantes (ZHENG et al., 2024); e também pode ser encontrado em grãos de arroz integral e cebola, além de frutas, amêndoas, e plantas medicinais (KAKKAR; BAIS, 2014).

Além desses compostos de maior concentração, os ácidos p-cumárico e 4-hidroxibenzóico são compostos com grandes propriedades antioxidantes, efeitos quimiopreventivos, antimutagênicos e probióticos (OLUWOLE et al., 2022). Podem ser direcionados para a formulação de alimentos funcionais, suplementos antioxidantes, e em cosméticos com propriedades antienvhecimento.

O 4-hidroxi-3-metoxicinamaldeído, também conhecido por aldeído coniferílico, possui papel antifúngico, também utilizado na aromatização de alimentos (APA, 2024a). A naringenina é muito utilizada na perfumaria e indústria de cosméticos, além de propriedades anti-hipertensivas e anti-inflamatórias (RAO; KIRAN, 2017). A vanilina é provavelmente o composto mais conhecido dessas análises, além de ser um precursor de lignina do tipo G (ARAÚJO et al., 2016), é também o principal ingrediente do extrato de baunilha, extremamente utilizada em indústria alimentícia, de cosméticos e de bebidas (ARYA et al., 2021).

A catequina e a epicatequina são estereoisômeros, e os principais componentes de taninos condensados (DE HOYOS-MARTÍNEZ et al., 2019). São compostos conhecidos por suas propriedades antioxidantes e são componentes de taninos condensados, utilizados em várias aplicações industriais e de saúde. A catequina pode ser explorada como um suplemento antioxidante ou em formulações nutracêuticas, além de ser usada em produtos que exigem propriedades adstringentes ou de ligação, como adesivos e tintas naturais (LANG et al., 2024; ZHENG et al., 2024). No entanto na amostra estudada, apenas a catequina foi analisada e

encontrou-se uma baixa concentração (2,34 mg/mL), se comparada com os ácidos vanílico e protocatecuico.

5.4. Análise das cascas por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas por Pirólise (Py-GC/MS)

A partir de 60 picos de maior área obtidos por Py-GC/MS selecionou-se somente os compostos cujos espectros de massa apresentaram pelo menos 90% de similaridade com os dados da biblioteca do equipamento. Dos compostos selecionados, analisou-se os que foram identificados em todas as três repetições da análise e com uma porcentagem de área maior que 1%. Estes compostos estão descritos na Tabela 7 e o cromatograma pode ser observado na Figura 9.

A técnica Py-GC/MS fornece apenas uma análise semiquantitativa com base na porcentagem de área relativa de cada composto (PINTO et al., 2018).

Os compostos com maiores porcentagens de área foram CO₂ (15,09%), ácido acético (12,96%), levoglucosana (9,98%), aldeído glicólico (7,05%) e metilglioxal (5,93%). Compostos como o CO₂, água, aldeídos e sacarídeos são provenientes da pirólise de celulose. Já compostos como ácidos carboxílicos, cetonas e furanos são derivados da pirólise de hemiceluloses (FÉLIX et al., 2018; ZHAO; JIANG; CHEN, 2017).

O dióxido de carbono (CO₂) faz parte dos produtos gasosos obtidos a partir da pirólise da biomassa, principalmente pela quebra de moléculas de celulose e lignina, assim como monóxido de carbono (CO), gás metano (CH₄) e hidrogênio (H₂) (GAO et al., 2013). Tal composto foi obtido em uma porcentagem consideravelmente alta na casca do híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*, e pode ser empregado para geração de energia e mitigação de emissões de carbono, como observado recentemente por Zhang et al. (2023b). Em seu estudo, Zhang e colaboradores propuseram que a eletrorredução de dióxido de carbono atmosférico, CO₂, é uma ótima estratégia para a produção de outros produtos químicos geradores de energia. De fato, a queima direta de amostras de biomassa gera grandes quantidades de dióxido de carbono, no entanto as plantas capturam quase a mesma da quantidade deste gás no processo fotossintético (EIA, 2024). A captura e reutilização do CO₂ são essenciais para processos industriais sustentáveis.

Os dois principais aldeídos encontrados em maiores porcentagens foram o Metilglioxal ($C_4H_4O_2$) e Aldeído glicólico ($C_2H_4O_2$). O metilglioxal é um aldeído produzido a partir da glicose, sendo o composto carbonílico mais reativo, com grande poder antibiótico (ALMEIDA et al., 2024; BORA et al., 2024). Já o aldeído glicólico, também conhecido por hidroxiacetaldeído, é o monossacarídeo mais simples, formado durante a oxidação do etano e do isopreno, e também formado pela pirólise de biomassa (APA, 2024b; CHEMWATCH, 2020).

O Ácido acético foi o segundo composto mais abundante encontrado na casca do híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* por meio da técnica de Py-GC/MS. Pode ser obtido pela desacetilação das hemiceluloses, da cisão dos anéis de celulose ou do craqueamento das cadeias laterais de lignina (FÉLIX et al., 2018; FOLGUERAS et al., 2017). Este composto pode ser utilizado em diversas industriais, tais como indústrias têxteis, farmacêutica e alimentícia (MARTÍN-ESPEJO et al., 2022). Já o ácido glicólico, outro ácido com porcentagem relativamente alta observado na casca de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*, também proveniente da pirólise das hemiceluloses, pode ser empregado na síntese de biopolímeros, produtos dermatológicos e processamento de alimentos (LUO et al., 2021).

A Hidroxiacetona encontrada na análise desta biomassa é a forma mais simples de hidroxiacetonas. Este grupo de compostos são as cetonas mais abundantes presentes no bio-óleo, e são derivadas da fragmentação de celulose e hemiceluloses (HU et al., 2019). Essa molécula é facilmente convertida em ácidos carboxílicos, como ácido acético e ácido propanóico, que posteriormente podem ser convertidos em outras cetonas (AUERSVALD et al., 2020; MANSUR et al., 2013). Pode ser utilizada como agente aromatizante em alimentos e também na síntese de peptídeos (APA, 2024c).

A Levoglucosana, terceiro composto de maior área, é o principal composto da pirólise da celulose (JUNIOR et al., 2020). Este açúcar anidro é de grande interesse industrial, pois, diferentemente dos outros derivados da celulose, são mais estáveis termicamente, logo não se fragmentam tão facilmente em produtos menores (DE CASTRO et al., 2022). No entanto, este composto fornece uma rota para a produção de açúcares monoméricos, como a glicose, que pode ser utilizada para a produção de combustíveis derivados bioquimicamente (GUDA et al., 2015). Além disso, a levoglucosana é precursora de compostos como o furfural e hidroximetilfurfural,

utilizados na indústria de bioplásticos, surfactantes, produtos farmacêuticos e resinas (HAKEEM et al., 2021).

Outros compostos de maior área observados nas cascas de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* foram o Siringol, 4-metilsiringol, 4-vinilsiringol e trans-isoeugenol. Todos esses são compostos fenólicos derivados de moléculas de lignina, que está presente na biomassa em grandes porcentagens, possuem maior peso molecular e por isso são degradadas em maiores temperaturas e verificados ao final do pirograma (HAKEEM et al., 2021). Os três primeiros compostos são derivados de lignina do tipo siringil (S), e a última é derivada de lignina do tipo guaiacil (G), como descrito por (DEMUNER et al., 2021). Neste caso, observa-se que há uma predominância de precursores do tipo S, o que se deve ao fato de que biomassas provenientes de espécies de folhosas, são ricas nesse tipo de lignina (HINCHEE et al., 2011).

Figura 9 - Cromatograma obtido após análise de Py-GC/MS

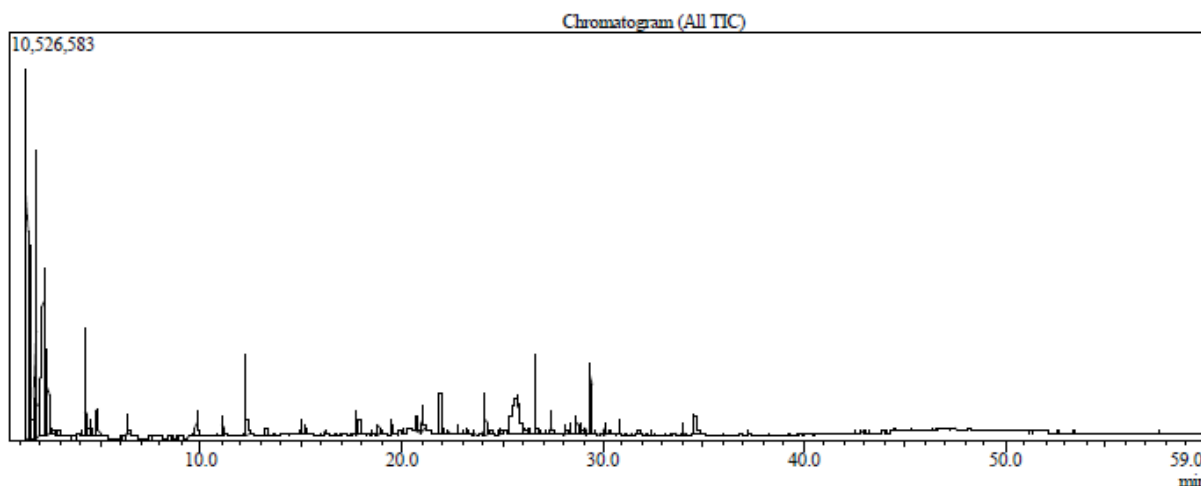
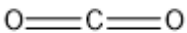
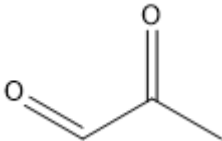

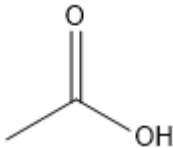
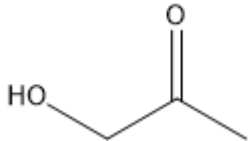
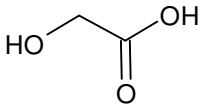
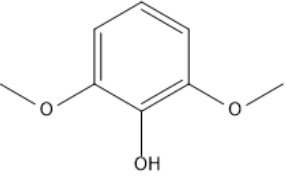
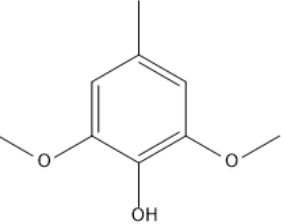
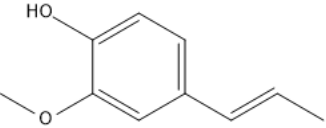
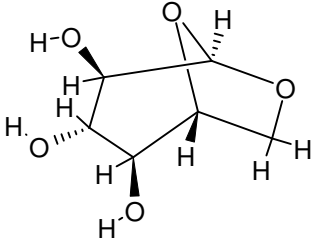
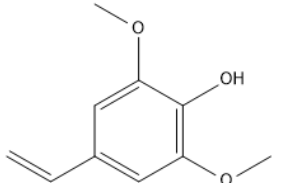


Tabela 7 – Compostos obtidos a partir da técnica de Py-GC/MS com porcentagens de área superior a 1%, e similaridade com a biblioteca superior a 90%.

Composto Químico	Estrutura Molecular	Fórmula Molecular	% Média de área	Tempo de retenção (min)
Dióxido de Carbono		CO ₂	15,09	1,323
Metilglioxal		C ₃ H ₄ O ₂	5,93	1,521
Aldeído glicólico		C ₂ H ₄ O ₂	7,05	1,771
Ácido acético		C ₂ H ₄ O ₂	12,96	2,163
Hidróxiacetona		C ₃ H ₆ O ₂	2,67	2,406
Ácido glicólico		C ₂ H ₄ O ₃	2,99	4,249

Siringol		$C_8H_{10}O_3$	1,45	21,296
4-metilsiringol		$C_9H_{12}O_3$	1,22	24,106
Trans-isoeugenol		$C_{10}H_{12}O_2$	1,13	24,176
Levoglucosana		$C_6H_{10}O_5$	9,98	25,709
4-vinilsiringol		$C_{10}H_{14}O_3$	2,59	26,665

5.5. Potencial tânico da casca de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*

De acordo com a análise de variância (Apêndice 1) pôde-se observar que não houve interação tripla entre os fatores tempo, temperatura e porcentagem de adição de sal, e por isso, os resultados foram analisados a partir dos efeitos das interações duplas e dos efeitos individuais que tiveram resultados de $P_{\text{VALOR}} < 0,05$, sendo significativas.

5.5.1. Rendimento em Sólidos Totais

A análise de variância indicou que o rendimento em sólidos totais foi afetado apenas pela interação entre temperatura e porcentagem do sal (sulfito de sódio - Na_2SO_3), e também o efeito individual do tempo de extração dos taninos da casca do híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*.

Para uma mesma temperatura houve diferenças significativas ao aumentar a porcentagem de sal extrator, o que pode ser observado na Tabela 10. Com exceção dos tratamentos sem adição de sal nas temperaturas 60°C e 75°C, todos tiveram diferenças significativas com incremento de sal e temperatura.

Tabela 8 – Valores médios de rendimento em sólidos totais (%) presentes nas cascas de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* em função da temperatura e percentual de sulfito de sódio.

Temperatura (°C)	% SAL (Na_2SO_3)				Média
	0	2	4	6	
60	13,25 ^{Aa}	22,46 ^{Ba}	30,13 ^{Ca}	38,04 ^{Da}	25,97 ^A
75	14,75 ^{Aba}	25,54 ^{Bb}	34,35 ^{Cb}	42,84 ^{Db}	29,37 ^B
90	16,15 ^{Ab}	28,93 ^{Bc}	37,15 ^{Cc}	46,20 ^{Dc}	32,10 ^C
Média	14,72 ^a	25,64 ^b	33,88 ^c	42,36 ^d	29,15

Médias ao longo das linhas com as mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas com as mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Independente da temperatura de extração, à medida que a aumentou porcentagem de sal, o rendimento em sólidos totais também aumentou. Isso se deve ao fato de que a adição do sal extrator, sulfito de sódio, favorece a extração dos taninos, pois os sais aumentam a superfície de contato entre tanino e solvente, (SOUSA et al., 2019) e, conseqüentemente um maior rendimento em porcentagem de sólidos. Além disso, o sulfito de sódio interage com os taninos, principalmente

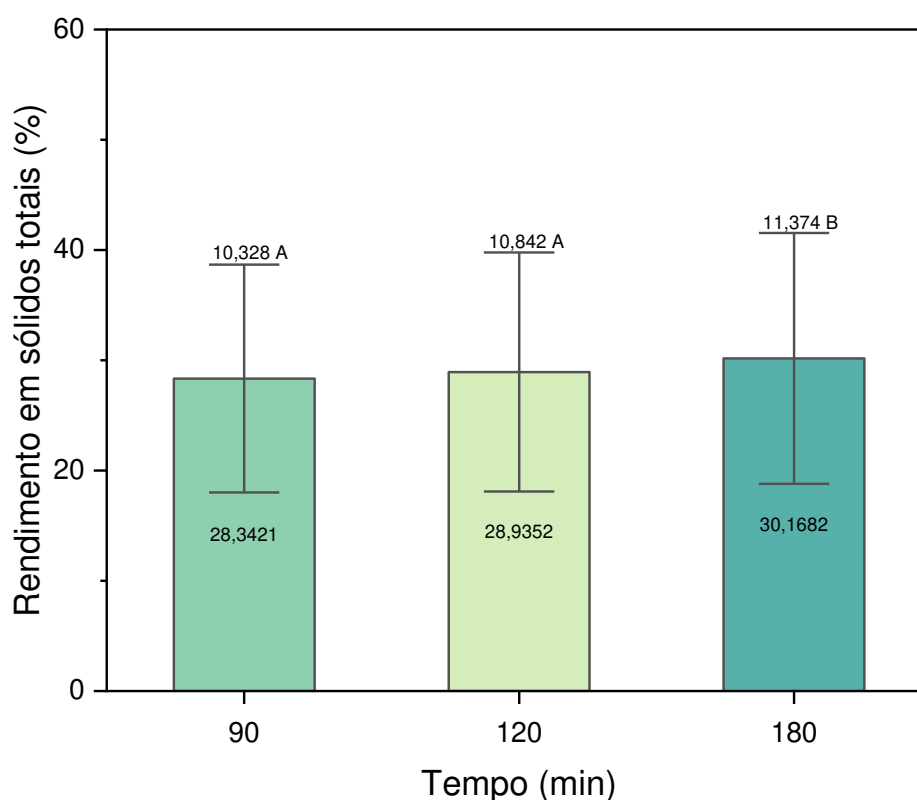
com os grupos hidroxilas presentes nos anéis fenólicos, promovendo a quebra de ligações cruzadas entre as cadeias dos taninos condensados.

Observa-se que com o aumento da temperatura ocorre um incremento no rendimento em sólidos totais, independentemente da quantidade de sal. Tal resultado pode ser explicado pelo fato de que maiores temperaturas viabilizam a extração de compostos ativos, como terpenos, taninos, flavonoides, quinonas e fenóis, pois aumentam as suas solubilidades (DEMERS; WEINRICH, 2014; IYLIA ARINA; HARISUN, 2019).

Carneiro et al. (2007) e Santiago et al. (2019) observaram o mesmo padrão em relação a adição do sal extrator, ou seja, maiores porcentagens de sal resultam em maiores rendimentos em sólidos totais, o que endossa o resultado obtido no presente estudo.

Como pode ser observado através da Figura 10, os tempos de 90 e 120 minutos não foram estatisticamente diferentes entre si, no entanto, o tempo de extração de 180 minutos foi significativamente maior e distinto dos demais.

Figura 10 - Rendimento em sólidos totais (%) x Tempo (min)



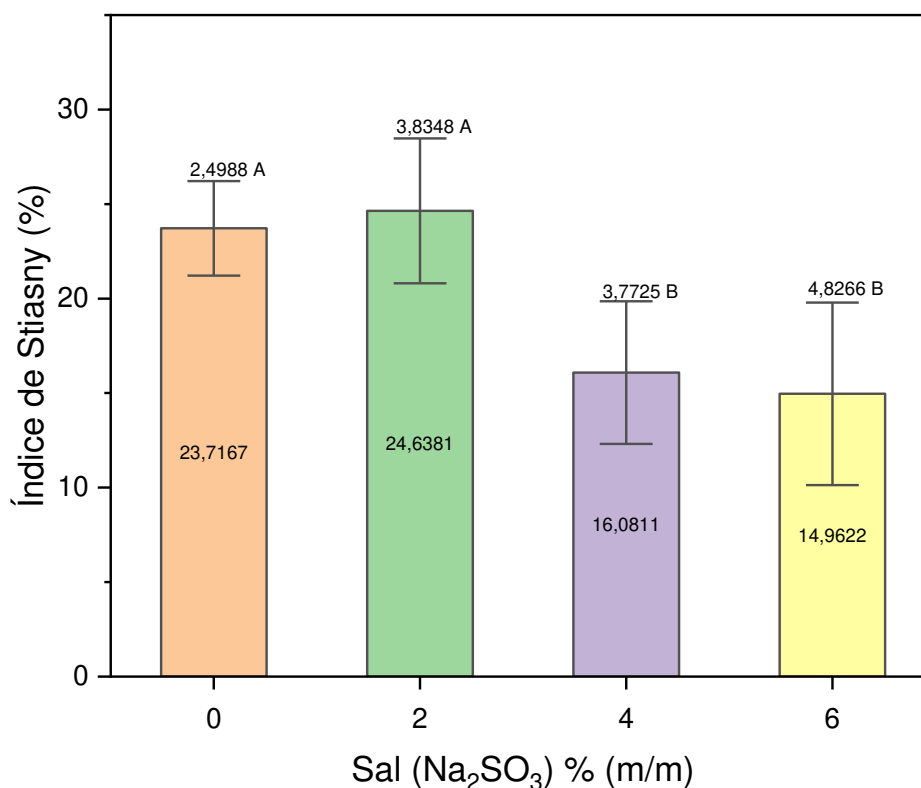
Quanto maior o tempo de reação melhor o rendimento em sólidos totais, isso pode ser explicado pelo fato de que maiores tempos de residência do solvente em contato com o soluto favorecem a solubilidade dos compostos de interesse presentes na casca do híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* (DEWI; SIREGAR; KUSUMAYANTI, 2019).

5.5.2. Índice de Stiasny

A reação de Stiasny, que é a reação entre o extrato produzido e formaldeído em meio ácido é a forma mais adequada para se quantificar taninos em extratos destinados à produção de adesivos para madeira (CARNEIRO, 2006; NEIMSUWAN et al., 2017).

De acordo com análise de variância não houveram interações duplas ou triplas no índice de Stiasny dos extratos tânicos da casca de híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*. Apenas os efeitos isolados da adição do sal extrator e do incremento da temperatura interferiram no resultado, como pode ser observado pelas Figuras 11 e 12, respectivamente.

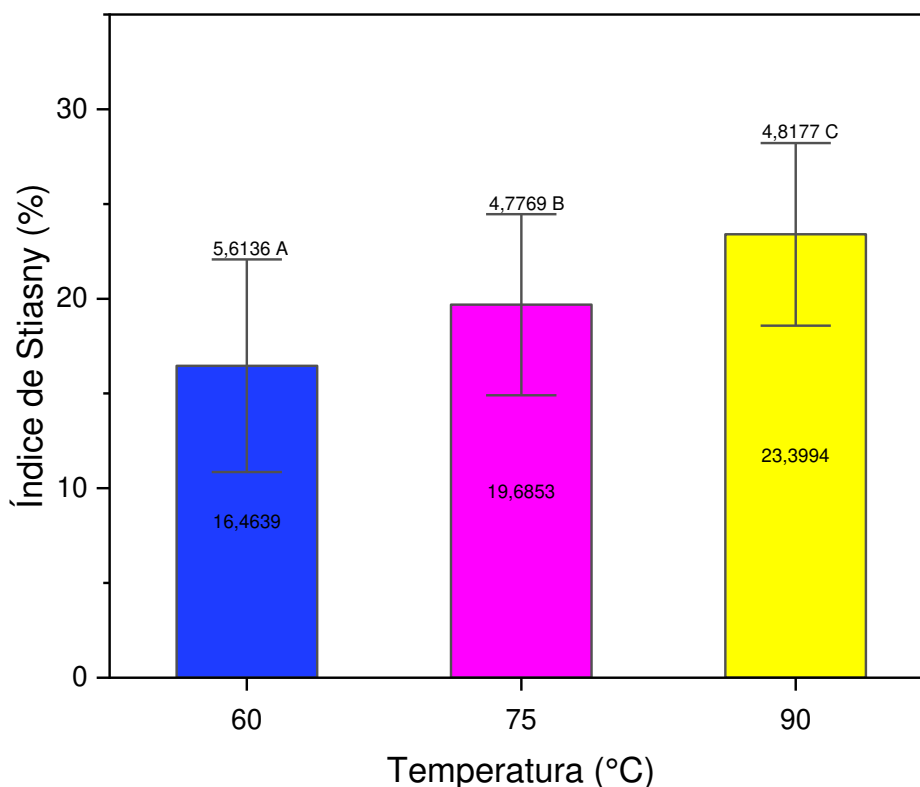
Figura 11 - Efeito da adição de sal em relação do Índice de Stiasny (%).



Observa-se que um incremento no percentual do sal extrator primeiramente ocasionou no aumento do Índice de Stiasny, no entanto, após a adição de 4% de Na_2SO_3 houve redução do Índice de Stiasny. Como o Índice é utilizado para a determinação de taninos condensados, tal diminuição nos resultados pode ser explicada pelo fato de que, apesar de possibilitar uma maior extração de substâncias tânicas, maiores concentrações de sal extrator também favorecem a extração de substâncias não tânicas, causando um decaimento nos valores do Índice de Stiasny.

CARNEIRO et al. (2007) e SOUSA et al. (2019) observaram o mesmo padrão de variação observado neste estudo, ou seja, em determinado momento um incremento no percentual de sal extrator ocasionou redução do índice de Stiasny. Sartori et al. (2018) relataram valores para o Índice de Stiasny ente 20 e 45% quando analisadas cascas de híbridos *E. urophylla*, valores próximos aos obtidos neste estudo para híbridos de *C. citriodora* x *C. torelliana*, onde o maior valor obtido foi de 30,18%.

Figura 12 - Efeito do aumento da temperatura no Índice de Stiasny (%).



Observa-se, na Figura 12, que à medida que se aumenta a temperatura de extração o Índice de Stiasny é incrementado significativamente. Isso pode ser explicado pelo fato de que quanto maior a temperatura, maior a transferência de massa, melhorando consideravelmente a solubilização dos compostos de interesse no solvente utilizado (RAJHA et al., 2014). Marete; Jacquier e O'riordan (2009), também observaram a mesma tendência para análises de fenóis totais em seu experimento, ou seja, quanto maior a temperatura, maior o rendimento em fenóis totais.

Os resultados de Índice de Stiasny das cascas de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* observados neste estudo para os parâmetros avaliados segundo Feria-Reyes et al. (2023) não foram satisfatórios, pois segundo os autores apenas valores acima de 65% são considerados bons para extração de taninos condensáveis utilizados em indústria de adesivos.

5.5.3. Rendimento em substâncias tânicas

De acordo com a análise de variância foram significativas as interações duplas entre temperatura e percentual de sal extrator e também temperatura e tempo de extração.

Ao se analisar a Tabela 9 verifica-se que, na testemunha, 0% de sal, e na adição de 4% de sal, mesmo com a variação de temperatura, todos os resultados obtidos foram estatisticamente iguais.

No entanto, para as adições de 2% (m/m) e 6% (m/m) do sal extrator houve diferenças significativas para todas as temperaturas, podendo-se observar um padrão onde para uma mesma porcentagem do sal, quando houve aumento de temperatura, também houve o aumento em porcentagem de substâncias tânicas.

Ao se comparar as melhores médias, que ocorreram na temperatura de 90°C e com adições de sal de sulfito de sódio de 2% (m/m) e 6% (m/m), pode-se observar que as duas não diferiram significativamente entre si. Este resultado, como dito anteriormente, pode ser explicado pelo fato de que a adição de sais extratores auxilia na obtenção de substâncias tânicas, mas também de substâncias não tânicas, e tais variações nos resultados podem ocorrer.

Tabela 9 – Valores médios de rendimento em substâncias tânicas presentes nas cascas de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* em função da temperatura e percentual de sal extrator.

TEMPERATURA (°C)	% SAL (Na ₂ SO ₃)				Média
	0	2	4	6	
60	2,88 ^{Aa}	4,63 ^{Ba}	4,11 ^{Ba}	3,77 ^{Aab}	3,85 ^A
75	3,43 ^{Aba}	6,37 ^{ACb}	5,21 ^{Ba}	6,59 ^{Cb}	5,40 ^B
90	4,24 ^{Aba}	8,23 ^{BCc}	7,25 ^{Bb}	9,09 ^{Cc}	7,20 ^C
Média	3,52 ^a	6,41 ^c	5,5 ^b	6,48 ^c	5,48

Médias ao longo das linhas com as mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas com as mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Ao se analisar a Tabela 10 nota-se que para uma mesma temperatura de extração, a variação do tempo foi estatisticamente diferente apenas quando a maior temperatura de extração foi aplicada, ou seja, uma maior porcentagem de substâncias tânicas foi obtida na temperatura de 90°C, nos tempos de 120min e 180min, observa-se ainda que mesmo com tempos diferentes, o resultado foi estatisticamente igual. Como discutido anteriormente, isso pode ser explicado pelo

fato de que maiores tempos de reação favorecem a interação entre o solvente e os compostos de interesse obtidos a partir da casca de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*.

Tabela 10 – Valores médios de rendimento em substâncias tânicas presentes nas cascas de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* em função da temperatura e tempo de extração

TEMPO (min)	TEMPERATURA (°C)			Média
	60	75	90	
90	4,03 ^{Aa}	4,93 ^{Aa}	6,18 ^{Ba}	5,04 ^A
120	3,48 ^{Aa}	5,44 ^{Ba}	7,26 ^{Cb}	5,39 ^A
180	4,05 ^{Aa}	5,83 ^{Ba}	8,17 ^{Cb}	6,01 ^B
Média	3,85 ^a	5,40 ^c	7,20 ^b	5,49

Médias ao longo das linhas com as mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas com as mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Também a partir dos resultados expostos na Tabela 10, é possível observar que, com exceção do tempo de 90min de extração, todos os resultados obtidos, quando foi fixado um tempo e variou-se a temperatura de extração, os resultados obtidos foram estatisticamente diferentes, sendo o melhor deles, aquele com maior porcentagem de substâncias tânicas, o que foi realizado em 180min e 90°C.

Ao estudar o efeito do tempo nos níveis antioxidantes de taninos e flavonoides Dewi; Siregar e Kusumayanti (2019) observaram a mesma tendência em relação ao aumento do tempo de extração e a porcentagem de substâncias tânicas obtidas. Já Gironi e Piemonte (2011) obtiveram o mesmo padrão, ao variar a temperatura de extração para a obtenção de compostos fenólicos.

A partir das análises realizadas observou-se que as melhores médias em rendimento de substâncias tânicas, principal alvo desta parte do trabalho, foram obtidas nas adições de 2% e 6% de sal extrator, no tempo de 180 minutos, e na temperatura de 90°C.

5.5.4. Rendimento em substâncias não tânicas.

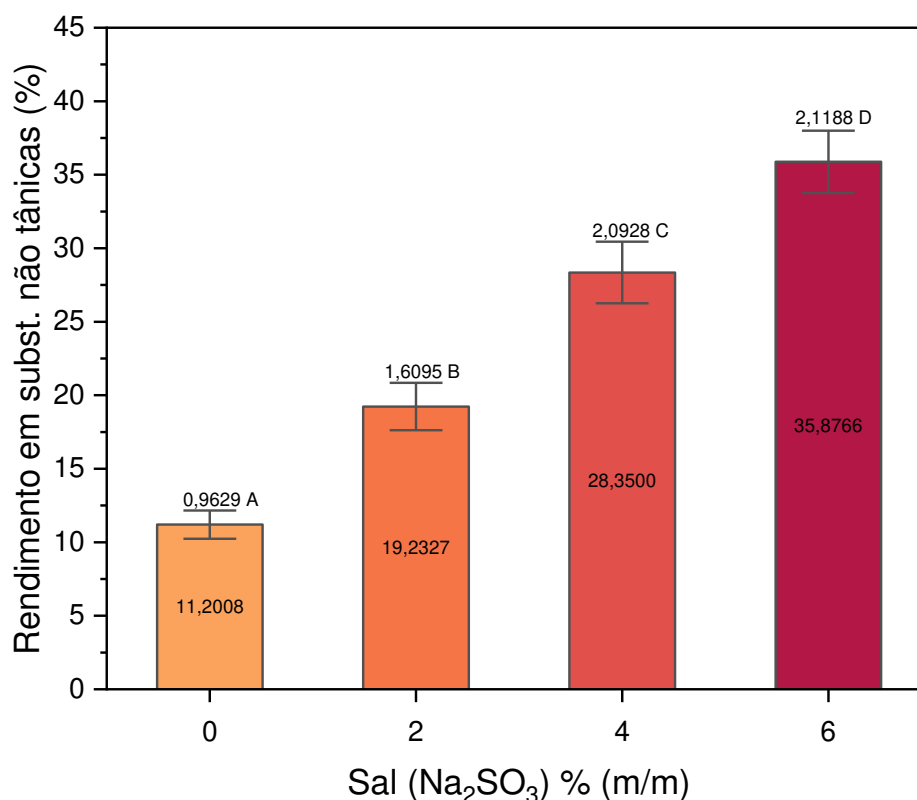
A partir da análise de variância, foi observado que o rendimento de substâncias não tânicas foi afetado apenas pelos efeitos individuais da variação da porcentagem de sal extrator e da temperatura de extração.

Ao se observar a Figura 13, nota-se que com maiores adições de sal extrator há um maior incremento na porcentagem de substâncias não tânicas obtidas a partir da casca do híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*.

Sais extratores, como o Na_2SO_3 , facilitam a extração de outras substâncias fenólicas, além das substâncias tânicas, contidas nas cascas, isso porque sais desse tipo hidrolisam e extraem grandes quantidades de amidos e açúcares (SANTIAGO et al., 2019).

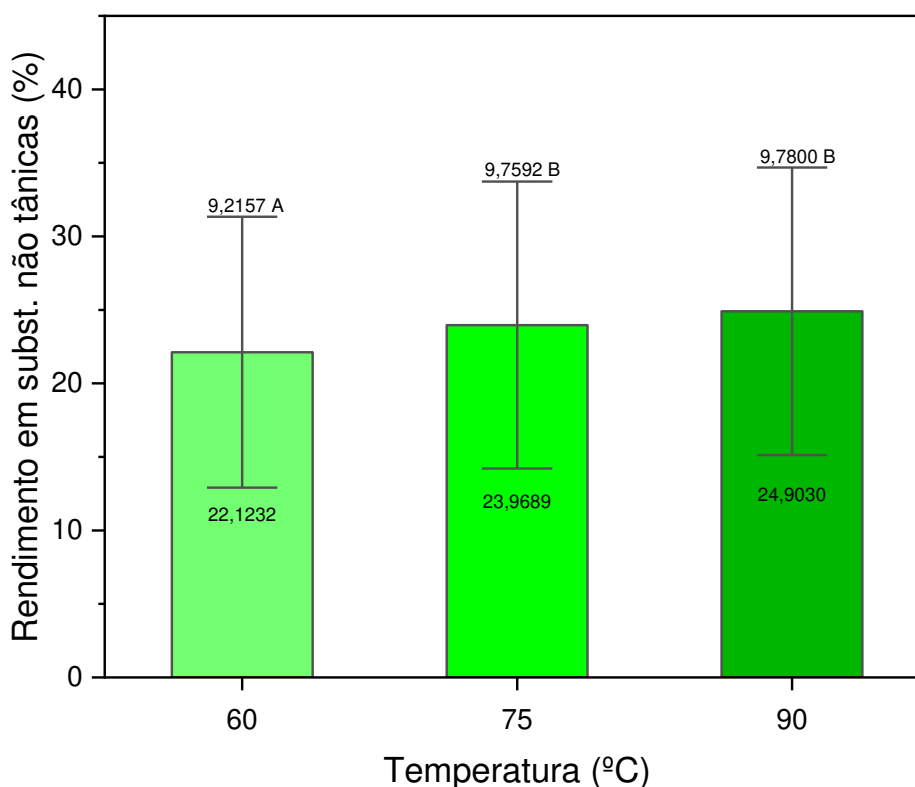
De fato, Sousa et al. (2019) também observaram que com maiores porcentagens de sal adicionadas ao meio reacional, os componentes não tânicos, como gomas e açúcares também são extraídos, o que dificulta o processo de obtenção das substâncias tânicas de interesse.

Figura 13 – Valores médios de rendimento em substâncias não tânicas presentes na casca de híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* em função do percentual de sal extrator.



Ao se observar a Figura 14, nota-se que maiores temperaturas de extração também favoreceram a extração de substâncias não tânicas. A explicação para este efeito é que além de altas temperaturas favorecerem a extração desses compostos, elas também favorecem a degradação de substâncias tânicas (RHAZI et al., 2019). Ilyia Arina e Harisun, (2019) também observaram que maiores temperaturas favorecem maior extração de compostos não tânicos.

Figura 14 – Valores médios de rendimento em substâncias não tânicas presentes na casca de híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* em função da temperatura de extração.



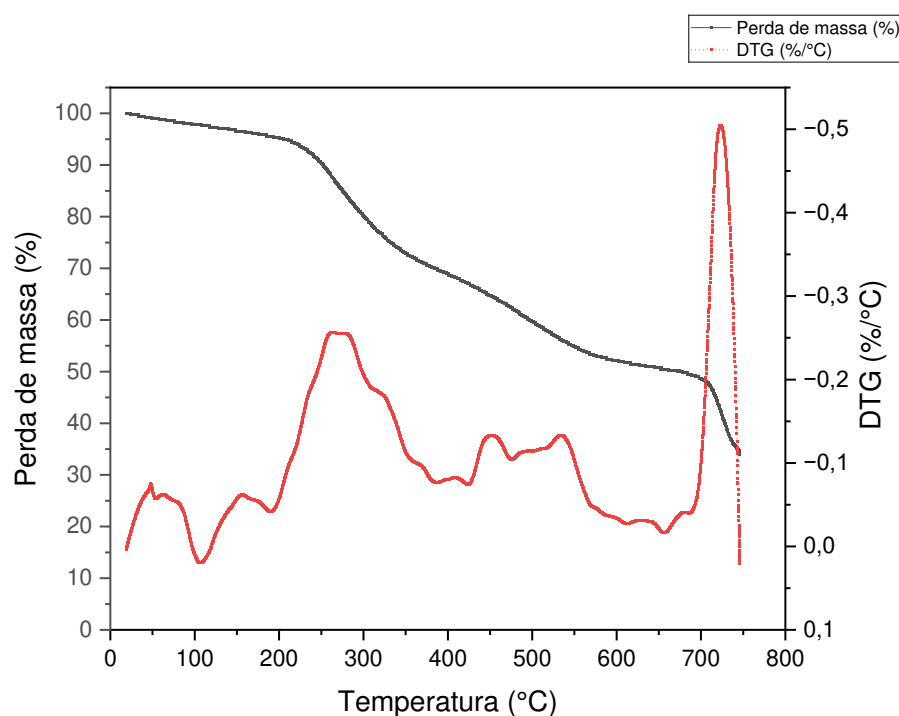
Além de uma maior porcentagem de sal influenciar na extração de substâncias não tânicas, Marete; Jacquier; O’Riordan, (2009), ao estudarem o efeito da temperatura na extração de compostos fenólicos da Matricária (*Tanacetum parthenium*), também observaram a mesma tendência do presente estudo, onde em meios reacionais com temperaturas mais elevadas, sendo 100°C a temperatura

máxima por eles estudada, há uma maior extração de substâncias tânicas, porém há também um maior percentual de extração de substâncias não tânicas.

5.6. Análise termogravimétrica

Após todas as análises realizadas para determinar qual seria a melhor condição para extração de taninos da casca de híbridos de *C. citriodora* x *C. torelliana*, o extrato que obteve o maior percentual de substâncias tânicas foi seco e sua análise termogravimétrica foi realizada, como demonstrado na Figura 14.

Figura 15 - Análise termogravimétrica do extrato tânico.



A primeira degradação geralmente é atribuída a perda de umidade, até cerca de 100°C. A segunda perda de massa começou em 188°C e teve seu máximo a 265°C, finalizando próximo a 378°C. A mesma tendência foi obtida por Amari et al. (2021), quando analisou amostras de eucalipto argelino e também por Gaugler; Grigsby, (2009), em estudos termogravimétricos do composto catequina.

O último estágio de degradação, em torno de 700°C chama atenção pois não é algo característico de taninos, visto que a sua degradação ocorre principalmente entre 180-300°C como observado por Pantoja-Castro; González-Rodríguez (2011),

resultado da quebra de ligações intermoleculares. No entanto, uma maior degradação é observada acima de 700°C, o que pode ser explicado pela presença de outros polifenóis não tânicos de maior peso molecular. Gaugler e Grigsby (2009) relataram que os taninos podem sofrer perdas graduais até 800°C, o que exemplifica o resultado obtido neste estudo.

6. CONCLUSÕES

Após a análise dos resultados deste estudo foi possível obter uma caracterização química da casca de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*, algo ainda não reportado em outros estudos.

Diante do exposto, foi possível obter-se uma nova perspectiva sobre os componentes presente na casca dessa espécie, visto que ao explorar os resultados obtidos foram encontrados em porcentagens significativas compostos químicos de alto valor agregado, que podem ser empregados em diferentes tipos de indústrias, como o ácido acético e levoglucosana, obtidos a partir da pirólise da matéria prima, e os ácidos vanílico e protocatecuico, obtidos a partir da análise de compostos fenólicos presentes na casca.

Em relação aos resultados do potencial tânico da casca de híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*, as quantidades de sal de 2% e 6% foram melhores para a extração de substâncias tânicas, porém na menor porcentagem a extração de não tânicos foi menor. Logo, pelos tratamentos analisados tem-se que a adição de 2% de sulfito de sódio (Na_2SO_3), combinado com um tempo de 180 min e uma temperatura de extração de 90°C, foi onde obteve-se um maior percentual de substâncias tânicas.

No entanto, pode-se concluir que a extração de taninos a partir dessa matéria prima não é rentável, nos parâmetros avaliados, visto que os percentuais de sólidos totais e substâncias tânicas foram baixos quando comparado a dados da literatura, portanto este composto ocupa um percentual ínfimo na composição química da casca. Logo, sugere-se estudos com temperaturas e tempos mais altos de extração.

REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, A. et al. Pretreatment strategies for enhanced biogas production from lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 301, p. 122725, abr. 2020.
- AJILA, C. M. et al. Extraction and Analysis of Polyphenols: Recent trends. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 31, n. 3, p. 227–249, 12 set. 2011.
- ALMEIDA, A. P. DE P. et al. Mel como coadjuvante no tratamento de patologias. Em: **Ciência Animal e Veterinária: o avanço da ciência no Brasil**. [s.l.] Editora Científica Digital, 2024. p. 120–130.
- AMARI, M. et al. Synthesis of green adhesive with tannin extracted from eucalyptus bark for potential use in wood composites. **Journal of Renewable Materials**, v. 9, n. 3, p. 463–475, 2021.
- AMAROWICZ, R.; JANIÁK, M. Hydrolysable tannins. Em: **Encyclopedia of Food Chemistry**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 337–343.
- ANDRADE, M. C. N. DE et al. Análise química da madeira e casca de diferentes tipos de eucalipto antes e durante o cultivo de shiitake em toras. **Revista Árvore**, v. 34, n. 1, p. 165–175, fev. 2010.
- ANJOS, B. F. DOS et al. Assessment of chemically modified vegetable tannins as coagulants for water treatment. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 19, p. 1–12, 2 jul. 2024.
- ANTWI-BOASIÁKO, C.; ANIMAPAUH, S. O. Tannin extraction from the barks of three tropical hardwoods for the production of adhesives. **Journal of Applied Sciences Research**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <www.axisgear.ca>.
- APA. Compound Summary for CID 5280536, 4-Hydroxy-3-methoxycinnamaldehyde. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-Hydroxy-3-methoxycinnamaldehyde>. Acesso em: 7 jul. 2024a.

APA. Glycolaldehyde. Disponível em:
<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glycolaldehyde#section=LC-MS>>.
Acesso em: 14 jul. 2024b.

APA. Hydroxyacetone. Disponível em:
<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hydroxyacetone#section=Chemical-Vendors>>. Acesso em: 14 jul. 2024c.

ARAÚJO, A. C. C. DE et al. Efeito da relação siringil/guaiacil e de fenóis derivados da lignina nas características da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus* spp. **Scientia Forestalis**, v. 44, n. 110, 1 jun. 2016.

ARYA, S. S. et al. Vanillin: a review on the therapeutic prospects of a popular flavouring molecule. **Advances in Traditional Medicine**. Springer, 1 set. 2021.

ASPÉ, E.; FERNÁNDEZ, K. The effect of different extraction techniques on extraction yield, total phenolic, and anti-radical capacity of extracts from *Pinus radiata* Bark. **Industrial Crops and Products**, v. 34, n. 1, p. 838–844, jul. 2011.

AUERSVALD, M. et al. Influence of biomass type on the composition of bio-oils from ablative fast pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 150, p. 104838, set. 2020.

AYALEW, A. A.; WODAG, A. F. Extraction and Chromatographic Analysis of Ethiopian Oak Bark Plant for Leather Tanning Applications. **Chemistry Africa**, v. 6, n. 3, p. 1551–1560, 8 jun. 2023.

BARBOSA, K. T. et al. Biochemical features of organic extractives from *Eucalyptus* and *Corymbia* woods using ethanol as a solvent. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 23, ago. 2021.

BENIGNO PAES, J. et al. Substâncias tânicas presentes em várias partes da árvore angico-vermelho (*Anadenanthera colubrina* (Vell.) Brenan. var. *cebil* (Gris.) Alts.). **Scientia Forestalis**, v. 38, n. 87, p. 441–447, 2010.

BORA, S. et al. GC–MS validation and analysis of targeted plasma metabolites related to carbonyl stress in type 2 diabetes mellitus patients with and without acute coronary syndrome. **Biomedical Chromatography**, 5 jul. 2024.

BROOKER, M. I. H. A new classification of the genus *Eucalyptus* L'Hér. (Myrtaceae). **Australian Systematic Botany**, v. 13, n. 1, p. 79, 2000.

BULE, M.; KHAN, F.; NIAZ, K. Tannins (hydrolysable tannins, condensed tannins, phlorotannins, flavono-ellagitannins). [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/339841545>>.

CARNEIRO, A. DE C. O. Efeito da sulfitação dos taninos de *E. grandis* e *E. pellita* para a produção de chapas de flocos. Magister Scientiae—Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2002.

CARNEIRO, A. DE C. O. Efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden e *Anadenanthera peregrina* Speg., nas propriedades dos adesivos. Doctor Scientiae—Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2006.

CARNEIRO, A. DE C. O., VITAL, B. R., FREDERICO, P. G. U., MOREIRA, A. B., & DAMBROZ, C. S. Efeito do sulfito de sódio na extração de tanino da casca de *Anadenanthera peregrina*. **Floresta e Ambiente**, v.14, n.1, p. 65-69, 2007.

CHAVES, I. L. S. et al. Taninos vegetais: Qualidade e rendimento são influenciados pelo ambiente? Em: **Sistemas Integrados de Produção: pesquisa e desenvolvimento de tecnologias**. Editora Científica Digital, 2021. p. 33–52.

CHEMWATCH. **Aldeído Glicólico**. Disponível em: <

CHEN, X.; MOSIER, N.; LADISCH, M. Valorization of lignin from aqueous-based lignocellulosic biorefineries. **Trends in Biotechnology**, ago. 2024.

CHUPIN, L. et al. Characterisation of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark tannins extracted under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 897–903, ago. 2013.

DA SILVA, R. V. Uso de taninos da casca de três espécies de eucalipto na produção de adesivos para madeira. Magister Scientiae—Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2001.

DAMACENA, M. B. Melhoria para redução de kino em clones híbridos de *Corymbia* sp. e *Eucalyptus* sp. Mestrado—Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2019.

DAS, A. K. et al. Review on tannins: Extraction processes, applications and possibilities. **South African Journal of Botany**, v. 135, p. 58–70, dez. 2020.

DAVID, G. F. et al. Fast pyrolysis as a tool for obtaining levoglucosan after pretreatment of biomass with niobium catalysts. **Waste Management**, v. 126, p. 274–282, maio 2021.

DE AZEVEDO, H. B. B. et al. Viabilidade dos taninos de angico vermelho para o tratamento de efluentes Viability of red angico tannins for effluent treatment. **Agropecuária Científica no Semiárido**, v. 20, p. 1–5, 2024.

DE CASTRO, V. R. et al. Chemical composition of heartwood and sapwood of *Tectona grandis* characterized by CG/MS-PY. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 18441, 2 nov. 2022.

DE HOYOS-MARTÍNEZ, P. L. et al. Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production. **Journal of Cleaner Production**, v. 206, p. 1138–1155, jan. 2019.

DE MORAES, N. P. et al. Black-wattle tannin/kraft lignin H₃PO₄-activated carbon xerogels as excellent and sustainable adsorbents. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 227, p. 58–70, fev. 2023.

DEMERS, P. A.; WEINRICH, A. J. Wood Dusts. Em: **Encyclopedia of Toxicology**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 981–983.

DEMUNER, I. F. et al. Biorefinery Review: Wide-Reaching Products Through Kraft Lignin. **BioResources**, 14(3), p. 7543-7581, 2019.

DEMUNER, I. F. et al. Determination of chemical modification of eucalypt kraft lignin after thermal treatment by Py-GC–MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 156, p. 105158, jun. 2021.

DEWANTORO, A. I. et al. Emerging technologies on developing high-performance and environmentally friendly carbohydrate-based adhesives for wood bonding. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 134, p. 103801, set. 2024.

DEWI, A. L.; SIREGAR, V. D.; KUSUMAYANTI, H. Effect of Extraction Time on Tannin Antioxidant Level and Flavonoid on Pandan Wangi Leaf (*Pandanus amaryllifolius* Roxb) Using Hydrothermal Extractor. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1295, n. 1, p. 012066, 1 set. 2019.

DHAWALE, P. V. et al. Tannin as a renewable raw material for adhesive applications: a review. **Materials Advances**, v. 3, n. 8, p. 3365–3388, 2022.

DICKINSON, G. R.; WALLACE, H. M.; LEE, D. J. Reciprocal and advanced generation hybrids between *Corymbia citriodora* and *C. torelliana*: forestry breeding and the risk of gene flow. **Annals of Forest Science**, v. 70, n. 1, p. 1–10, 17 jan. 2013.

DOS SANTOS, J. C. Extração com fluido supercrítico e suas aplicações na obtenção de produtos naturais. Trabalho de conclusão de curso—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

DUARTE, D. S. et al. Adsorption of BSA Protein in Aqueous Medium Using Vegetable Tannin Resin from *Acacia mearnsii* (Mimosa) and Modified Lignocellulosic Fibers from the Bark of *Eucalyptus citriodora*. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 31, n. 8, p. 3418–3432, 16 ago. 2023.

EIA. Biomass explained - Biomass and the environment. Disponível em: <<https://www.eia.gov/energyexplained/biomass/biomass-and-the-environment.php>>. Acesso em: 14 jul. 2024.

EMMANUEL, V.; ODILE, B.; CÉLINE, R. FTIR spectroscopy of woods: A new approach to study the weathering of the carving face of a sculpture. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 136, p. 1255–1259, fev. 2015.

FAO. **Global Forest Resources Assessment 2020**. [s.l.] FAO, 2020.

FAYE, A. et al. Extraction of tannins from yellow birch: Enhanced process for water conservation and energy savings. **Journal of Cleaner Production**, v. 299, p. 126807, maio 2021.

FÉLIX, C. R. DE O. et al. Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. suppl 1, 8 jan. 2018.

FERIA-REYES, R. et al. Pine Bark as a Potential Source of Condensed Tannin: Analysis through Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Energy Dispersive X-ray (EDX). **Forests**, v. 14, n. 7, 1 jul. 2023.

FERNANDES, L. et al. Optimization of high pressure bioactive compounds extraction from pansies (*Viola × wittrockiana*) by response surface methodology. **High Pressure Research**, v. 37, n. 3, p. 415–429, 3 jul. 2017.

FERNANDES, M. A. M. Análise da qualidade da madeira de híbridos de *Corymbia* para a produção de celulose kraft. Master's Science—Pelotas - RS: Universidade Federal de Pelotas, 2022.

FERNANDES, S. J. DE O. Micropropagação e miniestaquia seriada de clones híbridos de *Corymbia*. Doutorado —Diamantina: Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 2020.

FOLGUERAS, M. B. et al. Fast pyrolysis of *Guadua angustifolia* -Kunth. **Energy Procedia**, v. 136, p. 60–65, out. 2017.

FRADINHO, D. M. et al. Chemical characterisation of bark and of alkaline bark extracts from maritime pine grown in Portugal. **Industrial Crops and Products**, v. 16, n. 1, p. 23–32, jul. 2002.

FROMM, J. Wood formation of trees in relation to potassium and calcium nutrition. **Tree Physiology**, v. 30, n. 9, p. 1140–1147, 1 set. 2010.

GAO, N. et al. TG–FTIR and Py–GC/MS analysis on pyrolysis and combustion of pine sawdust. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 26–32, mar. 2013.

GAUGLER, M.; GRIGSBY, W. J. Thermal Degradation of Condensed Tannins from *Radiata* Pine Bark. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 29, n. 4, p. 305–321, 30 nov. 2009.

GE, X. et al. Conversion of Lignocellulosic Biomass Into Platform Chemicals for Biobased Polyurethane Application. Em: [s.l: s.n.]. p. 161–213.

GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. Lignins: Major Sources, Structure and Properties. Em: **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. [s.l.] Elsevier, 2008. p. 201–224.

GIRONI, F.; PIEMONTE, V. Temperature and solvent effects on polyphenol extraction process from chestnut tree wood. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 7, p. 857–862, jul. 2011.

GONULTAS, O.; CANDAN, Z. Chemical characterization and ftir spectroscopy of thermally compressed eucalyptus wood panels. **Maderas. Ciencia y tecnología**, n. ahead, p. 0–0, 2018.

GRAÇA, J. Suberin: the biopolyester at the frontier of plants. **Frontiers in Chemistry**, v. 3, 30 out. 2015.

GRASEL, F. DOS S.; FERRÃO, M. F.; WOLF, C. R. Ultraviolet spectroscopy and chemometrics for the identification of vegetable tannins. **Industrial Crops and Products**, v. 91, p. 279–285, nov. 2016.

GUDA, V. K. et al. Fast Pyrolysis of Biomass: Recent Advances in Fast Pyrolysis Technology. Em: **Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass**. [s.l.] Elsevier Inc., 2015. p. 177–211.

GUO, L. et al. Extraction and structural characterization of hydrolyzable tannins from *Coriaria nepalensis* leaves. **Industrial Crops and Products**, v. 215, p. 118646, set. 2024.

HAKHEEM, I. G. et al. Research progress on levoglucosan production via pyrolysis of lignocellulosic biomass and its effective recovery from bio-oil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105614, ago. 2021.

HINCHEE, M. et al. Biotech enhanced levels of syringyl lignin improves Eucalyptus pulping efficiency. Porto Seguro: [s.n.].

HODEL, D. R. Trees in the landscape, Part 3: *Corymbia torelliana*. **Western Arborist**, 2012.

HU, B. et al. Formation mechanism of hydroxyacetone in glucose pyrolysis: A combined experimental and theoretical study. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 37, n. 3, p. 2741–2748, 2019.

HUNG, W. J.; CHEN, Z. T.; LEE, S. W. Antioxidant and Lipoygenase Inhibitory Activity of the Kino of *Eucalyptus citriodora*. **Indian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 80, n. 5, 2018.

IBÁ. **Relatório Anual 2024**. [s.l: s.n.].

IMARC GROUP. Tannin Market Report by Source (Plants, Brown Algae), Product (Hydrolysable Tannins, Condensed Tannins, Phlorotannins), Application (Food and Beverages, Leather Tanning, Wood Adhesives, and Other), and Region 2024-2032. Disponível em: <<https://www.imarcgroup.com/tannin-market>>. Acesso em: 9 jun. 2024.

IRMAN, N. et al. Preparation and characterization of formaldehyde-free wood adhesive from mangrove bark tannin. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 114, 1 abr. 2022.

IYLIA ARINA, M. Z.; HARISUN, Y. Effect of extraction temperatures on tannin content and antioxidant activity of *Quercus infectoria* (Manjakani). **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 19, p. 101104, maio 2019.

JAISWAL, R. Waste as feed to a biomass gasification reactor. Doctoral dissertations—[s.l.] University of South-Eastern Norway, 2024.

JOSHI, G.; SHUKLA, S. R.; CHAUHAN, S. S. Nanocellulose extraction from lignocellulosic materials and its potential applications: a review. **Journal of the Indian Academy of Wood Science**, v. 21, n. 1, p. 1–23, 12 jun. 2024.

JUNIOR, I. I. et al. Levoglucosan a promising platform molecule. **Green Chemistry**, v. 22, p. 5847–6226, 2020.

KAKKAR, S.; BAIS, S. A Review on Protocatechuic Acid and Its Pharmacological Potential. **ISRN Pharmacology**, v. 2014, p. 1–9, 26 mar. 2014.

KHATIB, M. et al. Tannins from Different Parts of the Chestnut Trunk (*Castanea sativa* Mill.): a Green and Effective Extraction Method and Their Profiling by High-Performance Liquid Chromatography-Diode Array Detector-Mass Spectrometry. **ACS Food Science & Technology**, v. 3, n. 11, p. 1903–1912, 17 nov. 2023.

KOLECKAR, V. et al. Condensed and Hydrolysable Tannins as Antioxidants Influencing the Health. **Mini-Reviews in Medicinal Chemistry**, vol. 8, n.5, p. 436-447, 2008.

KURIA, A.; OMBUI, J.; ONYUKA, A. Tannin Analysis of Selected Plants from Laikipia County, Kenya. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v. 100, n. 2, p. 73–76, 2016.

LANG, Y. et al. Classification and antioxidant assays of polyphenols: a review. **Journal of Future Foods**, v. 4, n. 3, p. 193–204, set. 2024.

LEMOS, A. L. F. et al. Madeira de *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson sob Aspectos Físicos e Anatômicos como Fatores Qualitativos. **Floresta e Ambiente**, v. 19, n. 1, p. 1–8, 2012.

LORENCI WOICIECHOWSKI, A. et al. Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance – Conventional processing and recent advances. **Bioresource Technology**, v. 304, p. 122848, maio 2020.

LOUREIRO, B. A. et al. Selection of superior clones of *Corymbia* hybrids based on wood and charcoal properties. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v.21 n.4 p. 619-630, 2019.

LUO, D. et al. Glycolic acid and formic acid production from pyrolysis oil water-soluble fraction by catalytic oxidation. **Chemical Engineering Science**, v. 239, p. 116644, ago. 2021.

MANSUR, D. et al. Production of ketones from pyrolytic acid of woody biomass pyrolysis over an iron-oxide catalyst. **Fuel**, v. 103, p. 130–134, jan. 2013.

MARETE, E. N.; JACQUIER, J. C.; O'RIORDAN, D. Effects of extraction temperature on the phenolic and parthenolide contents, and colour of aqueous feverfew (*Tanacetum parthenium*) extracts. **Food Chemistry**, v. 117, n. 2, p. 226–231, 15 nov. 2009.

MARKOM, M. et al. Extraction of hydrolysable tannins from *Phyllanthus niruri* Linn.: Effects of solvents and extraction methods. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 3, p. 487–496, jan. 2007.

MARQUES, S. R. R. et al. Extraction, quantification, and ftir characterization of bark tannins of four forest species grown in northeast brazil. **Revista Arvore**, v. 45, 2021.

MARTÍN-ESPEJO, J. L. et al. Sustainable routes for acetic acid production: Traditional processes vs a low-carbon, biogas-based strategy. **Science of The Total Environment**, v. 840, p. 156663, set. 2022.

MAXIMO, Y. I. et al. Forest Bioeconomy in Brazil: Potential Innovative Products from the Forest Sector. **Land**, v. 11, n. 8, p. 1297, 11 ago. 2022.

MISHRA, R. K.; MOHANTY, K. Characterization of non-edible lignocellulosic biomass in terms of their candidacy towards alternative renewable fuels. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 8, n. 4, p. 799–812, 1 dez. 2018.

MONTEIRO, J. M. et al. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 892–896, out. 2005.

MOPOUNG, S.; DEJANG, N. Activated carbon preparation from eucalyptus wood chips using continuous carbonization–steam activation process in a batch intermittent rotary kiln. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 13948, 6 jul. 2021.

MOREIRA, A.; SALVADOR, J. O.; MORAES, L. A. C. **Manual Prático de Agronomia**. 1. ed. [s.l: s.n.].

MORI, F. A. Uso de taninos da casca de *Eucalyptus grandis* para produção de adesivos. Mestrado em Ciência Florestal—Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1997.

MÜLLER, G. et al. FTIR-ATR spectroscopic analyses of changes in wood properties during particle- and fibreboard production of hard- and softwood trees. **BioResources**, v. 4, n. 1, p. 49–71, 12 nov. 2008.

NAGLE, P. *Corymbia citriodora*. Disponível em: <<https://www.anbg.gov.au/gnp/trainees-2016/corymbia-citriodora.html>>. Acesso em: 10 jul. 2024.

NARISSETTY, V. et al. Valorisation of xylose to renewable fuels and chemicals, an essential step in augmenting the commercial viability of lignocellulosic biorefineries. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 6, n. 1, p. 29–65, 2022.

NEIMSUWAN, T. et al. Tannin Extraction of Rhizophora Bark from Residual Charcoal Production. **Journal of Tropical Forest Research**, vol. 1, n. 1, p. 36-50, 2017.

NEIVA, D. M. et al. Potential of *Eucalyptus globulus* industrial bark as a biorefinery feedstock: Chemical and fuel characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 123, p. 262–270, nov. 2018.

N'GUESSAN, J. L. L. et al. Wood Extractives: Main Families, Functional Properties, Fields of Application and Interest of Wood Waste. **Forest Products Journal**, v. 73, n. 3, p. 194–208, 1 maio 2023.

OGAWA, S.; YAZAKI, Y. Tannins from *Acacia mearnsii* De Wild. Bark: Tannin Determination and Biological Activities. **Molecules**, v. 23, n. 4, p. 837, 5 abr. 2018.

OLUWOLE, O. et al. Role of phenolic acid, tannins, stilbenes, lignans and flavonoids in human health – a review. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 57, n. 10, p. 6326–6335, 18 out. 2022.

PAIVA, L. L. DE et al. Effect of thinning on volumes of biomass and bark tannins content of *Mimosa caesalpinifolia* BENTH. trees. **Revista Árvore**, v. 47, 2023.

PALACIOS, C. E. et al. Contents of tannins of cultivars of sorghum cultivated in Brazil, as determined by four quantification methods. **Food Chemistry**, v. 337, p. 127970, fev. 2021.

PANSERA, M. R. et al. Extraction of tannin by *Acacia mearnsii* with supercritical fluids. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, n. 6, p. 995–998, nov. 2004a.

PANSERA, M. R. et al. Extraction of tannin by *Acacia mearnsii* with supercritical fluids. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, n. 6, p. 995–998, nov. 2004b.

PANTOJA-CASTRO, M. A.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, H. Study by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis of Tannins and Tannic acid. **Revista latinoamericana de química**, v. 39, n. 3, p. 107–112, 2011.

PENA-VERGARA, G. et al. Energy from planted forest and its residues characterization in Brazil. **Energy**, v. 239, p. 122243, 15 jan. 2022.

PEREIRA, A. K. S. et al. EUCALIPTOS NÃO TRADICIONAIS: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA SOBRE EUCALYPTUS CAMALDULENSIS, CORYMBIA CITRIODORA E CORYMBIA MACULATA. Em: **Madeiras Nativas e Plantadas do Brasil: qualidade, pesquisas e atualidades**. [s.l.] Editora Científica Digital, 2021. p. 436–450.

PEREIRA, H. Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. **Wood Science and Technology**, v. 22, n. 3, p. 211–218, 1988.

PERRY, M. J.; WANGCHUK, P. The Ethnopharmacology, Phytochemistry and Bioactivities of the Corymbia Genus (Myrtaceae). **Plants**, v. 12, n. 21, p. 3686, 25 out. 2023.

PIETRA, A. LA et al. Comparative Study of Condensed and Hydrolysable Tannins during Early Stages of Zebrafish Development. 2024.

PING, L. et al. Condensed tannins extraction from grape pomace: Characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard. **Industrial Crops and Products**, v. 34, n. 1, p. 907–914, jul. 2011.

PINTO, O. et al. Fast pyrolysis of tannins from pine bark as a renewable source of catechols. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 136, p. 69–76, nov. 2018.

PINTO, P. C. R. et al. *Eucalyptus globulus* bark as source of tannin extracts for application in leather industry. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 1, n. 8, p. 950–955, 5 ago. 2013.

PIZZI, A. Tannin-Based Biofoams-a Review. **Journal of Renewable Materials**, v. 7, n. 5, p. 477–492, 2019.

POATY, B. et al. Modification of grape seed and wood tannins to lipophilic antioxidant derivatives. **Industrial Crops and Products**, v. 31, n. 3, p. 509–515, maio 2010.

POORNIMA, S. et al. Biofuel and biochemical production through biomass transformation using advanced thermochemical and biochemical processes – A review. **Fuel**, v. 372, p. 132204, set. 2024.

RAJHA, H. N. et al. Extraction of Total Phenolic Compounds, Flavonoids, Anthocyanins and Tannins from Grape Byproducts by Response Surface Methodology. Influence of Solid-Liquid Ratio, Particle Size, Time, Temperature and

Solvent Mixtures on the Optimization Process. **Food and Nutrition Sciences**, v. 05, n. 04, p. 397–409, 2014.

RAMOS, V. et al. Effect of the bench scale extraction conditions on *Pinus radiata* bark extract yield, antioxidant properties and composition. **Maderas. Ciencia y tecnología**, n. ahead, p. 0–0, 2013.

RAO, V. P.; KIRAN, S. Flavonoid: A review on Naringenin. ~ 2778 ~ **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**, v. 6, n. 5, 2017.

RAVBER, M.; KNEZ, Ž.; ŠKERGET, M. Isolation of phenolic compounds from larch wood waste using pressurized hot water: extraction, analysis and economic evaluation. **Cellulose**, v. 22, n. 5, p. 3359–3375, 2 out. 2015.

REIS, C. A. F. et al. *Corymbia citriodora*: estado da arte de pesquisas no Brasil. 2013.

REIS, C. A. F. et al. *Corymbia torelliana*: estado da arte de pesquisas no Brasil. 2014.

RHAZI, N. et al. Green extraction process of tannins obtained from Moroccan *Acacia mollissima* barks by microwave: Modeling and optimization of the process using the response surface methodology RSM. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 2668–2684, 1 dez. 2019.

RUIZ-AQUINO, F. et al. Characterization of tannin extracts derived from the bark of four tree species by HPLC and FTIR. **Forest Science and Technology**, v. 19, n. 1, p. 38–46, 2023.

SANTIAGO, S. B. et al. Condensed tannins extracted from eucalyptus bark waste. **Floresta**, v. 49, n. 1, p. 49–56, 2019.

SANTOS, L. DE L. C. DOS et al. Life Cycle Assessment of a Vegetable Tannin-Based Agent Production for Waters Treatment. **Water (Switzerland)**, v. 16, n. 7, 1 abr. 2024.

SANTOS, F. et al. Produção de Etanol Celulósico a partir da Cana-de-Açúcar. Em: SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. DE (Eds.). **Bioenergia & Biorrefinaria**. Viçosa - MG: [s.n.]. p. 131–166.

SARTORI, C. J. et al. Tannin Extraction and Characterization of Polar Extracts from the Barks of Two *Eucalyptus urophylla* Hybrids. **BioResources**, v. 13, n. 3, p. 4820-4831, 2018.

SARTORI, C. J. et al. Bark characterization of a commercial *Eucalyptus urophylla* hybrid clone in view of its potential use as a biorefinery raw material. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, n. 5, p. 1541–1553, 1 maio 2022.

SBFGNOSIA. **Taninos**. Disponível em: <<http://www.sbfgnosia.org.br/Ensino/taninos.html#:~:text=Taninos%20s%C3%A3o%20subst%C3%A2ncias%20complexas%20presentes,%2C%20transformando%2Da%20em%20couro.>>. Acesso em: 18 maio. 2024.

SCAN TEST METHODS. SCAN-CM 71:09. Scandinavian Pulp, Paper and Board testing committee, 1993.

SCHOFIELD, P.; MBUGUA, D. M.; PELL, A. N. Analysis of condensed tannins: a review. **Animal Feed Science and Technology**, v. 91, n. 1–2, p. 21–40, maio 2001.

SCOTT, R. W. Colorimetric determination of hexuronic acids in plant materials. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 936–941, 1 jun. 1979.

SEGURA, T. E. S. Avaliação das madeiras de *Corymbia citriodora*, *Corymbia torelliana* e seus híbridos visando à produção de celulose kraft branqueada. Doctor's Scientiae —Piracicaba: Universidade de São Paulo, 2015.

SERRA, O.; GELDNER, N. The making of suberin. **New Phytologist**, v. 235, n. 3, p. 848–866, 28 ago. 2022.

SHADKAMI, F.; ESTEVEZ, S.; HELLEUR, R. Analysis of catechins and condensed tannins by thermally assisted hydrolysis/methylation-GC/MS and by a novel two step methylation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n. 1–2, p. 54–65, maio 2009.

SHI, J.; XING, D.; LIA, J. FTIR Studies of the Changes in Wood Chemistry from Wood Forming Tissue under Inclined Treatment. **Energy Procedia**, v. 16, p. 758–762, 2012.

SHIMOZU, Y. et al. Structures and Antibacterial Properties of Isorugosins H–J, Oligomeric Ellagitannins from *Liquidambar formosana* with Characteristic Bridging Groups between Sugar Moieties. **Journal of Natural Products**, v. 80, n. 10, p. 2723–2733, 27 out. 2017.

SHIRMOHAMMADLI, Y.; EFHAMISISI, D.; PIZZI, A. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. **Industrial Crops and Products**. Elsevier B.V. 15 dez. 2018.

SHRESTHA, S. et al. Biological strategies for enhanced hydrolysis of lignocellulosic biomass during anaerobic digestion: Current status and future perspectives. **Bioresource Technology**, v. 245, p. 1245–1257, dez. 2017.

SOUSA, T. B. et al. Quantification of tannins from Curupay bark. **Floresta e Ambiente**, v. 26, n. 1, 2019.

SOUTHWELL, I. Eucalyptus leaf oils: Use, chemistry, distillation and marketing. **Phytochemistry**, v. 31, n. 6, p. 2193, jun. 1992.

SPIRIDON, I.; POPA, V. I. Hemicelluloses: Major Sources, Properties and Applications. Em: **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. [s.l.] Elsevier, 2008. p. 289–304.

TALMACIU, A. I. et al. Isolation of bioactive compounds from spruce bark waste using sub- and supercritical fluids. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 117, p. 243–251, nov. 2016.

TAPPI. TAPPI standards. Tappi Test Methods, [s.d.].

TRAORÉ, M.; KAAL, J.; MARTÍNEZ CORTIZAS, A. Differentiation between pine woods according to species and growing location using FTIR-ATR. **Wood Science and Technology**, v. 52, n. 2, p. 487–504, 4 mar. 2018.

UCELLA-FILHO, J. G. M. et al. Tannin-rich Tree Bark Extracts Inhibit the Development of Bacteria Associated with Bovine Mastitis. **BioResources**, v. 17, n. 4, p. 6578–6587, 2022.

USMANI, Z. et al. Lignocellulosic biorefineries: The current state of challenges and strategies for efficient commercialization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 148, p. 111258, set. 2021.

VALETTE, N. et al. Antifungal activities of wood extractives. **Fungal Biology Reviews**, v. 31, n. 3, p. 113–123, jun. 2017.

VELOSO, C. A. C. et al. Correção da acidez do solo. Em: BRASIL, E. C.; CRAVO, M. DA S.; VIÉGAS, I. DE J. M. (Eds.). **Recomendações de calagem e adubação para o estado do Pará**. 2. ed. Brasília: Embrapa, 2020. p. 121–132.

VERGARA-SALINAS, J. R. et al. Effect of Pressurized Hot Water Extraction on Antioxidants from Grape Pomace before and after Enological Fermentation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 28, p. 6929–6936, 17 jul. 2013.

VIEIRA, I. G. Estudo de caracteres silviculturais e de produção de óleo essencial de progênies de *Corymbia citriodora* (HOOK) K.D. Hill & L.A.S. Johnson procedente de Anhembi SP - Brasil, ex. Atherton QLD - Austrália. Mestrado—Piracicaba: Universidade de São Paulo, ago. 2004.

VIEIRA, M. C. et al. Tannin Extraction from the Bark of *Pinus oocarpa* var. *oocarpa* with Sodium Carbonate and Sodium Bisulfite. **Floresta e Ambiente**, v. 18, n. 1, p. 1–8, 2011.

VIEIRA, M. C.; LELIS, R. C. C.; RODRIGUES, N. D. Propriedades químicas de extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa* e avaliação de seu emprego como adesivo. **CERNE**, v. 20, n. 1, p. 47–54, mar. 2014.

VIJAYALAXMI, S.; JAYALAKSHMI, S. K.; SREERAMULU, K. Polyphenols from different agricultural residues: extraction, identification and their antioxidant properties. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 5, p. 2761–2769, 23 maio 2015.

WASTOWSKI, A. D. **Química da Madeira**. 1. ed. ed. [s.l.] Editora Interciência Ltda., 2018.

YALAMEHA, B.; NEJABATI, H. R.; NOURI, M. Cardioprotective potential of vanillic acid. **Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology**, v. 50, n. 3, p. 193–204, 4 mar. 2023.

YAZAKI, Y. et al. Analyses of Black Wattle (*Acacia mearnsii*) Tannins — Relationships Among the Hide-Powder, the Stiasny and the Ultra-Violet (UV) Methods. **hfsg**, v. 47, n. 1, p. 57–61, 1993.

ZHANG, L. et al. Determination of vegetable tannins from plants in China. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 17, n. 3, p. 592–601, 1 maio 2023a.

ZHANG, Z. et al. A carbon-efficient bicarbonate electrolyzer. **Cell Reports Physical Science**, v. 4, n. 11, p. 101662, nov. 2023b.

ZHAO, C.; JIANG, E.; CHEN, A. Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, n. 6, p. 902–913, dez. 2017.

ZHAO, X.; ZHANG, L.; LIU, D. Biomass recalcitrance. Part I: the chemical compositions and physical structures affecting the enzymatic hydrolysis of lignocellulose. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n. 4, p. 465–482, 15 jul. 2012.

ZHENG, M. et al. The Antioxidant Properties, Metabolism, Application and Mechanism of Ferulic Acid in Medicine, Food, Cosmetics, Livestock and Poultry. **Antioxidants**, v. 13, n. 7, p. 853, 16 jul. 2024.

ZIELENKIEWICZ, T. et al. **Metals accumulation in scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood and bark affected with environmental pollution.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/322027112>>.

APÊNDICE A - Notas

Apêndice 1 – Tabela ANOVA

Variável analisada: REND_SOLID

Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
TEMPO	2	41.657192	20.828596	8.393	0.0010
TEMPERATUR	2	453.042037	226.521018	91.283	0.0000
SAL	3	7514.344598	2504.781533	1009.371	0.0000
TEMPO*TEMPERATUR	4	5.529096	1.382274	0.557	0.6952
TEMPO*SAL	6	9.709332	1.618222	0.652	0.6881
TEMPERATUR*SAL	6	48.796178	8.132696	3.277	0.0112
TEMPO*TEMPERATUR*SAL	12	11.555864	0.962989	0.388	0.9592
erro	36	89.335017	2.481528		
Total corrigido	71	8173.969313			
CV (%) =	5.40				
Média geral:	29.1485056	Número de observações:	72		

Variável analisada: IN_STIASNY

Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
TEMPO	2	25.274287	12.637144	2.575	0.0901
TEMPERATUR	2	578.179782	289.089891	58.897	0.0000
SAL	3	1367.505547	455.835182	92.868	0.0000
TEMPO*TEMPERATUR	4	47.636867	11.909217	2.426	0.0657
TEMPO*SAL	6	42.715689	7.119282	1.450	0.2230
TEMPERATUR*SAL	6	55.719348	9.286558	1.892	0.1090
TEMPO*TEMPERATUR*SAL	12	67.900546	5.658379	1.153	0.3517
erro	36	176.702961	4.908416		
Total corrigido	71	2361.635027			
CV (%) =	11.16				
Média geral:	19.8495333	Número de observações:	72		

Variável analisada: REND_TANIN

Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
TEMPO	2	11.564006	5.782003	9.410	0.0005
TEMPERATUR	2	135.133697	67.566848	109.963	0.0000
SAL	3	103.100785	34.366928	55.931	0.0000
TEMPO*TEMPERATUR	4	9.253930	2.313482	3.765	0.0117
TEMPO*SAL	6	7.348609	1.224768	1.993	0.0923
TEMPERATUR*SAL	6	24.565141	4.094190	6.663	0.0001
TEMPO*TEMPERATUR*SAL	12	8.719830	0.726652	1.183	0.3316
erro	36	22.120327	0.614454		
Total corrigido	71	321.806323			
CV (%) =	14.30				
Média geral:	5.4834875	Número de observações:		72	

Variável analisada: RD_NAO_TAN

Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
TEMPO	2	9.359658	4.679829	2.077	0.1401
TEMPERATUR	2	96.053734	48.026867	21.313	0.0000
SAL	3	6229.349965	2076.449988	921.479	0.0000
TEMPO*TEMPERATUR	4	3.994981	0.998745	0.443	0.7765
TEMPO*SAL	6	1.133581	0.188930	0.084	0.9975
TEMPERATUR*SAL	6	11.888709	1.981452	0.879	0.5198
TEMPO*TEMPERATUR*SAL	12	7.020869	0.585072	0.260	0.9921
erro	36	81.121959	2.253388		
Total corrigido	71	6439.923455			
CV (%) =	6.34				
Média geral:	23.6650167	Número de observações:		72	