



ELESANDRA DA SILVA ARAUJO

**VALORIZAÇÃO DAS CASCAS DE ESPÉCIES
ARBÓREAS DA AMAZÔNIA COMO FONTE DE
TANINOS E SEU USO COMO ANTIOXIDANTES
NATURAIS**

**LAVRAS – MG
2023**

ELESANDRA DA SILVA ARAUJO

**VALORIZAÇÃO DAS CASCAS DE ESPÉCIES ARBÓREAS DA AMAZÔNIA
COMO FONTE DE TANINOS E SEU USO COMO ANTIOXIDANTES
NATURAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Engenharia de Biomateriais, para obtenção do Título de Doutora.

Prof. Dr. Fábio Akira Mori
Orientador

Dra. Graciene da Silva Mota
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Araujo, Elesandra da Silva.

Valorização das cascas de espécies arbóreas da Amazônia
como fonte de taninos e seu uso como antioxidantes naturais/
Elesandra da Silva Araujo. - 2023.

73 p.

Orientador(a): Fábio Akira Mori.

Coorientador(a): Graciene da Silva Mota.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Caracterização da casca. 2. Polifenóis. 3. Bioprodutos. I.
Mori, Fábio Akira. II. Mota, Graciene da Silva. III. Título.

ELESANDRA DA SILVA ARAUJO

**VALORIZAÇÃO DAS CASCAS DE ESPÉCIES ARBÓREAS DA AMAZÔNIA
COMO FONTE DE TANINOS E SEU USO COMO ANTIOXIDANTES
NATURAIS**

**VALORIZATION OF THE BARKS FROM AMAZONIAN TREES SPECIES
AS A SOURCE OF TANNINS AND THEIR USE AS NATURAL
ANTIOXIDANTS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Engenharia de Biomateriais, para obtenção do Título de Doutora.

APROVADA em 12 de julho de 2023.

Dr. Fábio Akira Mori	UFLA
Dra. Marcela Gomes da Silva	UFRA
Dra. Lina Bufalino	UFRA
Dra. Graciene da Silva Mota	UFSJ
Dr. José Benedito Guimarães Júnior	UFLA

Prof. Dr. Fábio Akira Mori
Orientador

Dra. Graciene da Silva Mota
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2023**

*A Deus e aos amigos de luz.
Aos meus pais: Elenito Araújo e Sandra Araújo.
Aos meus Irmãos e queridos sobrinhos.
Ao meu amado, Evaldo Gonçalves.
Aos Amazônidas, que prezam pela conservação da floresta.*

*Com amor,
Dedico.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder sabedoria, paciência e resiliência para a realização de mais uma etapa importante da minha vida profissional.

Aos meus pais, irmãos e sobrinhos por todo amor e pelo incentivo. À minha segunda família, Evaldo, sogra Ana Maria e sogro Erasmo pelo carinho e pelas palavras de apoio.

Ao Evaldo Gonçalves, pelo amor, pela paciência e por todos os nossos momentos juntos.

À Universidade Federal de Lavras e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, pela oportunidade.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) pela concessão da bolsa de estudos. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Ao Fundo Brasileiro para Biodiversidade (FUNBIO) e ao Instituto da Humanidade (HUMANIZE), pelo financiamento da pesquisa por meio da chamada do Programa de bolsas FUNBIO Conservando o Futuro, edição 02/2019.

Ao Prof. Dr. Fábio Akira Mori, orientador, pela competência, pela confiança e pelos valiosos ensinamentos transmitidos na orientação deste trabalho. Agradeço também pelas conversas e pela amizade construída desde o mestrado. Foi de grande valia trabalhar sob sua orientação.

À Dra. Graciene da Silva Mota, coorientadora e amiga, pela competência, pelos ensinamentos e por toda disposição em sempre ajudar. Obrigada pelas palavras de incentivos e pelos conhecimentos compartilhados durante toda a minha trajetória na Pós-graduação. Aprendo muito com você, Gra.

À Prof.^a Dra. Marcela Gomes da Silva, da UFRA, pela amizade e pelos valiosos conselhos desde a graduação, especialmente, por ter me inspirado a seguir na Pós-graduação.

À banca avaliadora pela participação e pelas excelentes contribuições prestadas.

Ao Departamento de Química e de Biologia da UFLA, pelo suporte técnico nas análises. Ao Herbário IAN da Embrapa Amazônia Oriental pela identificação das espécies.

À Prof.^a Dra. Maria das Graças e Dra. Vanuzia Ferreira, do Departamento de Química, pelo suporte na análise de antioxidante.

Aos amigos da UFRA, Carlos Alberto “Seu Roxo” e Dona Custódia, pela amizade, pelos momentos de alegria e por serem os melhores parceiros nos trabalhos de campo. Agradeço também a vocês, pela imensa ajuda na escolha das espécies.

A todos os colegas do Núcleo de estudos em anatomia e produtos químicos da madeira (NEAPQuiM), especialmente, ao Mário Lorenço, Uasmim Zidanes e Jéfyne Cárrera, pela parceria nos trabalhos de laboratório.

Ao discente de iniciação científica, Rodrigo Almeida, por toda ajuda na confecção de lâminas histológicas e nas medições.

Aos amigos da pós-graduação da UFLA, em especial, à Uasmim Zidanes, Mário Lorenço, Carine Setter e Evelize Amaral pelos momentos de convívio e descontração. Sou imensamente grata pela amizade que construímos desde 2017.

Aos colegas e alunos do curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Jataí (UFJ), pelo convívio e pela troca de conhecimento durante os períodos letivos de (2022-2 e 2023-1), quando eu estive atuando como professora substituta.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho. De coração, muito obrigada!

“No amor e na fé encontramos as forças necessárias para a nossa missão”

Irmã Dulce.

RESUMO

A casca das árvores é uma fonte potencial de subprodutos com múltiplos usos que podem agregar valor a uma espécie e contribuir para o seu manejo sustentável. Desta forma, o objetivo principal do estudo foi aprofundar o conhecimento sobre a composição anatômica e química das cascas de cinco espécies florestais da Amazônia e avaliar o potencial de suas cascas como fonte de taninos para uso como antioxidantes naturais. As cascas das espécies *Byrsonima spicata*, *Croton matourensis*, *Myrcia splendens*, *Tapirira guianensis* e *Vismia guianensis* foram coletadas em florestas secundárias localizadas no Estado do Pará, Brasil. A anatomia das espécies foi detalhada pela primeira vez, por meio da descrição dos cortes histológicos e da análise da biometria dos elementos celulares. As cascas foram caracterizadas quanto à histoquímica, teores de extrativos, suberina, lignina, polissacarídeos e minerais. Os polifenóis foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência. Os taninos extraídos das cascas de cada espécie tiveram a sua atividade antioxidante contra o radical livre 2,2 - difenil - 1-picril-hidrazila hidratado (DPPH) determinada, e comparada em relação ao do tanino comercial de Acácia negra e antioxidante sintético comercial hidroxitolueno butilado (BHT). A estrutura anatômica das cascas mostrou a presença de um ritidoma composto de uma a sete camadas de periderme com pequeno desenvolvimento do felema. A casca apresentou presença significativa de extrativos (29,3 a 46,1%), principalmente compostos solúveis em etanol e água. O teor de suberina foi baixo (0,4 a 3,4%) e a lignina variou de 19,0 a 33,4%. As cinzas variaram de 1,8 a 6,0% e as cascas foram particularmente ricas em cálcio (2,9 a 20,6 g kg⁻¹ de casca). Foram identificados seis compostos fenólicos, com maior concentração de catequina e ácido gálico na maioria dos extratos. Foi observada uma rica presença de taninos condensados nas cascas, principalmente em *B. spicata* (19,1%) e *M. splendens* (29,9%). Pelo estudo anatômico e histoquímico constatou-se que os taninos estão localizados principalmente nas células da periderme, região mais externa da casca, o que contribui para o manejo sustentável das árvores. Os taninos apresentaram alta atividade antioxidante contra o radical livre DPPH. As maiores atividades antioxidantes foram dos taninos de *B. spicata* (95,4%), *T. guianensis* (95,2%) e *M. splendens* (92,1%), superior ao do tanino comercial (72,6%) e antioxidante BHT (87,9%). Assim, por meio da caracterização das cascas foi possível conhecer o valor químico de cinco espécies florestais do bioma Amazônia, e o potencial dos seus taninos para uso como antioxidante natural.

Palavras-chave: Caracterização da casca. Histoquímica. Polifenóis. Bioprodutos.

ABSTRACT

The bark of trees is a potential source of byproducts with multiple uses that can add value to a species and contribute to its sustainable management. Thus, the main objective of the study was to deepen knowledge about the anatomical and chemical composition of the barks of five forest species from the Amazon and to evaluate the potential of their barks as a source of tannins for use as natural antioxidants. The barks of the species *Byrsonima spicata*, *Croton matourensis*, *Myrcia splendens*, *Tapirira guianensis* and *Vismia guianensis* were collected in secondary forests located in the state of Pará, Brazil. The anatomy of the species was detailed for the first time by describing the histological sections and analyzing the biometry of the cellular elements. The barks were characterized in terms of histochemistry, extractive content, suberin, lignin, polysaccharides and minerals. The polyphenols were quantified by high-performance liquid chromatography. The antioxidant activity of the tannins extracted from the bark of each species against the free radical 2,2-diphenyl-1-picryl hydrazyl hydrate (DPPH) was determined and compared to that of commercial black wattle tannin and the commercial synthetic antioxidant butylated hydroxytoluene (BHT). The anatomical structure of the barks showed the presence of a rhytidome composed of one to seven layers of periderms with small phellem development. The bark had a significant presence of extractives (from 29.3 to 46.1%) mostly of compounds that were soluble in ethanol and water. Suberin content was low (from 0.4 to 3.4%) and lignin ranged from 19.0 to 33.4%. Ash varied from 1.8 to 6.0% and the barks were particularly rich in calcium (2.9 to 20.6 g kg⁻¹ of bark). Six phenolic compounds were identified, with the highest concentrations of catechin and gallic acid in most of the extracts. A rich presence of condensed tannins was observed in the bark, especially in *B. spicata* (19.1%) and *M. splendens* (29.9%). The anatomical and histochemical study showed that the tannins are located mainly in the cells of the periderm, the outermost region of the bark, which contributes to the sustainable management of the trees. The tannins showed high antioxidant activity against the DPPH free radical. The highest antioxidant activities were found in the tannins of *B. spicata* (95.4%), *T. guianensis* (95.2%) and *M. splendens* (92.1%), higher than commercial tannin (72.6%) and the antioxidant BHT (87.9%). Thus, by characterizing the bark, it was possible to learn about the chemical value of five forest species from the Amazon biome, and the potential of their tannins for use as natural antioxidants.

Key-words: Bark characterization. Histochemistry. Polyphenols. Bioproducts.

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	11
1 INTRODUÇÃO	11
2 REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1 Composição e importância das cascas de plantas lenhosas	13
2.2 Valorização das cascas como fonte de taninos	15
2.3 Propriedades antioxidantes dos taninos	17
2.4 Potencial dos taninos como antioxidantes naturais	18
2.5 Características das espécies estudadas	19
2.5.1 <i>Byrsonima spicata</i>	19
2.5.2 <i>Croton matourensis</i>	20
2.5.3 <i>Myrcia splendens</i>	21
2.5.4 <i>Tapirira guianensis</i>	23
2.5.5 <i>Vismia guianensis</i>	24
3 CONSIDERAÇÕES FINAIS	25
REFERÊNCIAS	26
SEGUNDA PARTE – ARTIGOS	33
ARTIGO 1 - CHARACTERIZATION OF TREE BARK AS A TOOL FOR THE VALORIZATION AND CONSERVATION OF FOREST SPECIES IN THE AMAZON	33
ARTIGO 2 – POTENCIAL DOS TANINOS EXTRAÍDOS DAS CASCAS DE ESPÉCIES FLORESTAIS DA AMAZÔNIA COMO ANTIOXIDANTES NATURAIS	59

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

A Amazônia, maior bioma brasileiro formado por distintos ecossistemas, possui uma área de aproximadamente 4,2 milhões de km² (INSTITUTO BRASILEIRO DE FLORESTAS, 2022). Apesar de sua imensurável importância, este bioma vem sendo acometido por constantes desmatamentos que poderão causar a extinção de várias espécies típicas da região e desencadear inúmeros problemas ambientais (EMPRESA BRASILEIRA DE AGROPECUÁRIA, 2022).

A adoção de atividades econômicas sustentáveis, baseadas no uso racional de ativos florestais que fazem parte da sua biodiversidade, é uma das soluções para tal problemática (SILVA; LUCAS; PINTO, 2022). Neste cenário de incentivo a atividades econômicas sustentáveis, a perspectiva é grande para o uso das cascas, uma vez que, por meio do manejo de produtos florestais não madeireiros, é possível conciliar a geração de renda com a conservação das espécies. Assim, observa-se um aumento de estudos que buscam o conhecimento da estrutura e composição química das cascas das árvores de diferentes espécies, visando sua valorização como matéria-prima (MOTA et al., 2021; SARTORI et al., 2022).

As cascas são importantes fontes de produtos químicos de alto valor (AJAO et al., 2021), e os taninos estão entre os principais compostos que podem ser extraídos dessa biomassa. Esses polifenóis possuem características que permitem a sua aplicação em diferentes segmentos da indústria, por exemplo, no curtume de couro, em adesivos para colagem de madeira, como coagulantes para tratamento de efluentes e em antioxidantes para estabilizar os radicais livres (SHIRMOHAMMADLI; EFHAMISISI; PIZZI, 2018).

A utilização de taninos como antioxidantes se deve ao seu grau de polimerização e número de grupos hidroxila reativas disponíveis nos anéis fenólicos (MELO et al., 2023). Assim, podem ser usados como aditivos químicos para retardar as reações oxidativas e prolongar a vida útil de vários produtos industrializados (LIU; MABURY, 2020). Vale ressaltar que, existe uma procura crescente por produtos naturais com propriedades antioxidantes, pois os antioxidantes sintéticos são potencialmente tóxicos e carcinogênicos (SILVEIRA ALEXANDRE et al., 2022).

Estudos recentes mostram o potencial antioxidante de polifenóis obtidos das cascas de diferentes espécies (ARAUJO et al., 2020; SOUSA et al., 2021). No entanto, a quantidade e as propriedades desses compostos variam entre as espécies, tornando-se essencial quantificar e caracterizar esses metabólitos (SILLERO et al., 2019). Desta forma, o presente estudo investigou as cascas do tronco de cinco espécies florestais do Bioma Amazônia: *Byrsonima*

spicata (Cav.) DC. Malpighiaceae, *Croton matourensis* Aubl. Euphorbiaceae, *Myrcia splendens* (Sw.) DC. Myrtaceae, *Tapirira guianensis* Aubl. Anacardiaceae, e *Vismia guianensis* (Aubl.) Choisy Hypericaceae. Essas espécies ocorrem com ampla frequência em florestas secundária da Amazônia e foram escolhidas por apresentarem as cascas internas fortemente pigmentadas, além de algumas serem utilizadas na medicina tradicional para tratar infecções cutâneas, o que configura uma possível presença de polifenóis bioativos que podem agregar valor às espécies.

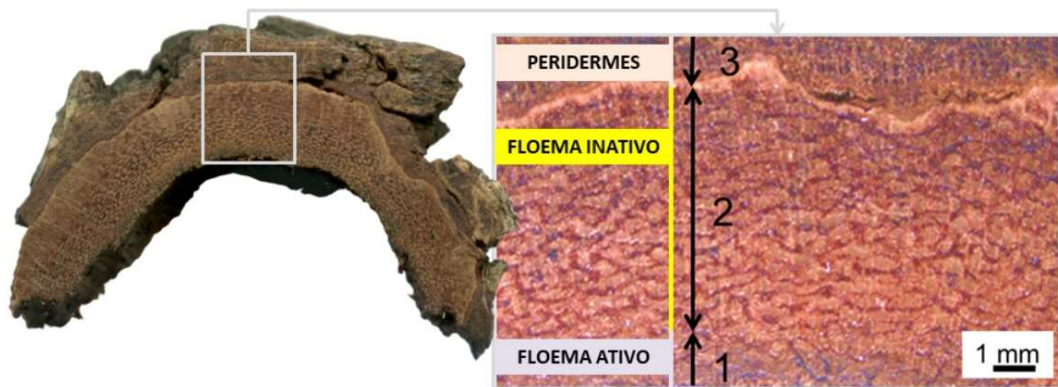
Neste contexto, o objetivo geral da pesquisa foi conhecer a composição das cascas para promover a valorização das espécies florestais da Amazônia, como fonte de produtos químicos com propriedades antioxidantes. Especificamente, buscou-se (i) Conhecer a composição anatômica e química das cascas das espécies; (ii) Avaliar o rendimento em taninos e sua qualidade como antioxidante natural contra o radical livre 2,2-diphenyl- 1-picrylhydrazyl hydrate (DPPH); e (iii) Caracterizar o perfil fenólico e comparar a sua capacidade antioxidante em relação ao tanino comercial e antioxidante sintético hidroxitolueno butilado (BHT).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Composição e importância das cascas de plantas lenhosas

As cascas do tronco das árvores se referem a todos os tecidos situados fora ao câmbio vascular, que desempenham funções vitais para o vegetal (ANGYALOSSY et al., 2016). Tais funções são relacionadas principalmente à condução de seiva orgânica pelo floema secundário, localizado na casca interna e proteção do vegetal, tanto contra o ataque de agentes fitopatogênicos, como às variáveis climáticas, funções estas desempenhadas por tecidos da periderme, localizada na parte externa da casca (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). Na Figura 1 são ilustrados os aspectos macroscópicos dos tecidos que compõe as cascas das árvores.

Figura 1– Aspecto macroscópico da casca interna (1 e 2) e externa (3).



Fonte: Da autora (2023).

Os tecidos das cascas são formados a partir da atividade de dois meristemas, o câmbio vascular e o felogênio. O câmbio vascular, por meio da divisão de suas células iniciais, produz o xilema secundário para o interior e o floema secundário para o exterior da árvore, este último compõe a casca interna (CAMPILHO; NIEMINEN; RAGNI, 2020). O floema condutor é identificado pela presença de células turgidas de elementos de tubo e células companheiras, enquanto, na região do floema não condutor, essas células encontram-se colapsadas (ANGYALOSSY et al., 2016).

A periderme é composta por células meristemáticas, denominada de felogênio ou câmbio da casca, que por divisões periclinais formam a feloderme para dentro e o felema, denominado também de súber ou cortiça para fora, assim, o complexo feloderme-felogênio-felema é coletivamente denominado de periderme (CAMPILHO; NIEMINEN; RAGNI, 2020).

A feloderme é um tecido parenquimático ativo, frequentemente constituída por finas camadas de células, que podem desempenhar diferentes funções, conforme a espécie, como

contribuir com a capacidade fotossintética da planta, quando contém cloroplastos, produzir compostos fenólicos, formar estruturas secretoras, ou ainda originar esclereides (ANGYALOSSY et al., 2016). O felema possui células com arranjos compactos e sem espaços intercelulares, com a parede celular normalmente suberizadas e desprovidas de conteúdo visível, contudo, algumas espécies podem armazenar conteúdo resinoso ou compostos fenólicos no tecido de felema (APEZZATO-DA-GLÓRIA; CARMELLO-GUERREIRO, 2006).

À medida que são formadas novas peridermes, as envelhecidas são acumuladas externamente à última periderme formada, dando origem ao ritidoma. Assim, o ritidoma se refere ao conjunto de tecidos envelhecidos, que cessaram as suas atividades, consistindo em peridermes sequenciais e outros tecidos englobados, como o floema morto, podendo ser observados também os tecidos de origem primária (APEZZATO-DA-GLÓRIA; CARMELLO-GUERREIRO, 2006).

Ao longo de todos os tecidos das cascas são observados em diferentes arranjos e proporções, conforme às espécies, fibras e esclereides que promovem sustentação ao tecido, células de parênquima axial que asseguram o armazenamento e o parênquima radial, responsável pela distribuição de substâncias nutritivas na direção transversal para o xilema (MOTA, 2016).

Em relação à composição química, as cascas de plantas lenhosas são constituídas por componentes que fazem parte da estrutura da parede das células e por componentes não estruturais, como extrativos e minerais (ARAÚJO, 2019). A celulose, hemiceluloses, lignina e suberina, são os químicos que conferem a forma da parede celular e grande parte das propriedades de barreira dos tecidos (MOTA, 2016). Os extrativos são associados a função defensiva da periderme, assim, vários tipos de metabólitos especializados podem ser encontrados, entre eles alcaloides, terpenos e fenólicos (CAMPILHO; NIEMINEN; RAGNI, 2020). A classe dos compostos fenólicos conferem resistência contra os microrganismos e pragas, além de atributos como cor, amargor e adstringência (ROCHA et al., 2011).

Em um contexto de utilização das cascas como fonte de bioprodutos, nota-se um aumento de estudos que buscam o conhecimento da estrutura e composição química das cascas de diferentes espécies, visando sua valorização como matéria-prima (MOTA et al., 2021; SARTORI et al., 2022). Os polissacarídeos, lignina e taninos são algumas das moléculas valiosas que podem ser obtidas das cascas (AJAO et al., 2021). Os monômeros de açúcar, além de produtos à base de celulose, podem ser usados na fermentação para biocombustível (SARTORI et al., 2022). A partir da despolimerização da lignina podem ser obtidos moléculas de alto valor agregado, como guaiacol, ácido ferúlico, vanilina, ácido vanílico, ácido cumárico

e ácido siríngico, por exemplo (NGUYEN et al., 2021). Os taninos, por sua vez, são considerados matéria-prima verde em vários campos (DE HOYOS-MARTÍNEZ et al., 2019).

2.2 Valorização das cascas como fonte de taninos

As cascas do caule de espécies arbóreas são biomassas ricas em componentes químicos extraíveis. Entre esses extrativos estão os taninos, consistindo em um grupo de polifenóis solúveis em água, de peso molecular entre 500 a 30.000 g mol⁻¹, que possuem capacidade de interagir e precipitar macromoléculas, como as proteínas, atribuindo adstringência (DOS SANTOS et al., 2017; FALCÃO; ARAÚJO, 2018).

É por meio dessa capacidade de complexar carboidratos e, em particular, de complexar irreversivelmente proteínas, que os taninos contribuem para a proteção das plantas contra ameaças externas, de microorganismos e insetos (MOLINO; RUFÍÁN HENARES; GÓMEZ-MASCARAQUE, 2022; PIZZI, 2021).

De acordo com a estrutura química, os taninos são classificados principalmente em dois grupos, os hidrolisáveis e os condensados. Aqueles são reconhecidos como oligômeros de unidades de carboidratos-polifenóis, estes como oligômeros de unidades de flavonoides (PIZZI, 2021). Os taninos hidrolisáveis possuem um núcleo monossacarídeo, em geral a glicose, esterificado com ácido gálico, formando os galotaninos, ou com ácido hexa-hidrodifênico, o precursor do ácido elágico, que formam os elagitaninos (FALCÃO; ARAÚJO, 2018). Os taninos condensados são formados pela repetição de 3 a 8 unidades (ou blocos de construção) e os precursores são flavan-3-ol ou flavan-3,4-diol (MOLINO; PILAR FRANCINO; ÁNGEL RUFÍÁN HENARES, 2023).

Largamente encontrados no reino vegetal, os taninos condensados representam quase 90% da produção mundial, particularmente presentes em alta concentração na madeira e nas cascas de várias espécies de árvores (PIZZI, 2008; PIZZI, 2021). Nas cascas, os condensados podem atingir uma concentração de até 40% (FERREIRA et al., 2009). Dentre as árvores brasileiras que possuem potencial para extração de taninos, destacam-se: o Cumatê vermelho (*Myrcia eximia*) da região Amazônica, o barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*), Angicos (*Anadenanthera peregrina* e *Anadenanthera colubrina*) e a espécie exótica acácia-negra (*Acacia mearnsii*), cujos rendimentos em taninos condensados extraídos em água e em solução aquosa com sulfito de sódio, respectivamente, em relação à massa seca do extrato podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 – Teores de taninos nas cascas de espécies florestais.

Espécie	Taninos (%)	Fonte
<i>Myrcia eximia</i>	25,2 – 32,6	(DA SILVA ARAUJO et al., 2021)
<i>Stryphnodendron adstringens</i>	22,3 – 30,1	(MORI et al., 2003)
<i>Anadenanthera peregrina</i>	13,4*	(ANDRADE et al., 2013)
<i>Anadenanthera colubrina</i>	15,9 – 19,2	(PAES et al., 2013)
<i>Acacia mearnsii</i>	20,0 – 30,0	(MANGRICH et al., 2014)

*Extração em água.

Os taninos são produtos químicos com grande potencial para promoverem a valorização de biomassas florestais, por serem biofenóis com características químicas e diferenças de estrutura que permitem sua ampla utilização como matéria-prima em diferentes setores da indústria (SHIRMOHAMMADLI; EFHAMISISI; PIZZI, 2018), conforme pode ser observado na Figura 2. Somado às vantagens de serem provenientes de fontes renováveis, ecologicamente corretos e seguros para uso (CANO et al., 2021).

Figura 2 – Aplicação de taninos em diferentes segmentos.



Fonte: Da autora (2023).

Além do uso tradicional no curtimento de couro (SUNDAR; MURALIDHARAN, 2017), estudos apontam o emprego dos taninos no setor de revestimento de embalagens sustentáveis (MISSIO et al., 2018), como floculantes para tratamento de água (MACHADO et al., 2020), em corantes têxteis (CHAKRABORTY; PANDIT; ROY MAULIK, 2020), em

adesivos naturais para colagem de produtos de madeiras (DA SILVA ARAUJO et al., 2021), e como antioxidantes naturais (ARAUJO et al., 2020).

2.3 Propriedades antioxidantes dos taninos

Os radicais livres, comumente denominados de espécies reativas de oxigênio (EROs), são moléculas que possuem um ou mais elétrons desemparelhados, instáveis e altamente reativos (POPRAC et al., 2017). Esses radicais são formados naturalmente no metabolismo do corpo pela respiração celular aeróbica, mas também podem ser originados nas células por fatores externos relacionados ao contato frequente com contaminantes do ar, fumaça de cigarro, radiação ultravioleta e ionizante (YEHYE et al., 2015).

Em condição de estresse oxidativo, decorrente da formação demasiada de radicais livres ou devido à redução da concentração de antioxidantes, as EROs são prejudiciais ao organismo, pois além do envelhecimento celular prematuro, podem danificar as células do corpo e causar diversas doenças crônicas (NEHA et al., 2019; ZEOUK et al., 2022). Em contrapartida, o sistema de defesa antioxidante opera na proteção do sistema biológico, reduzindo o estresse oxidativo, mutações no DNA, transformações malignas, bem como outros efeitos letais nas células (KUMAR et al., 2018; PISOSCHI; POP, 2015).

Os antioxidantes são substâncias naturais ou sintéticas que suavizam os radicais livres, desempenhando um papel crucial na conservação das melhores funções celulares, e na prevenção ou reparo de doenças relacionadas ao estresse oxidativo (NEHA et al., 2019), assim como, na preservação de produtos alimentícios (WANG et al., 2021). O hidroxitolueno butilado (BHT) é um dos antioxidantes fenólicos sintéticos mais amplamente comercializados para retardar as reações oxidativas e prolongar a vida útil de vários produtos industrializados (LIU; MABURY, 2020), devido sua facilidade de síntese, baixo preço e propriedades químicas estáveis (LI et al., 2023).

Apesar disso, existe uma procura crescente por antioxidantes naturais, devido ao potencial tóxico e carcinogênico atribuído aos compostos sintéticos (SILVEIRA ALEXANDRE et al., 2022). As investigações da toxicidade do BHT e seus produtos de transformação indicam que eles são uma ameaça potencial à saúde humana (DAI et al., 2023). Além disso, o uso extensivo desses compostos faz com que eles e seus produtos de transformação sejam difundidos em várias matrizes ambientais, implicando em potenciais riscos ecológicos (WANG et al., 2021).

Neste contexto, os taninos vegetais possuem grande potencial para serem utilizados como aditivos naturais em produtos da indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia

(CASTRO et al., 2018; SILLERO et al., 2019). As propriedades antioxidantes dos taninos decorrem da característica dos fenóis de estabilizar os radicais livres e inibir mais danos que estes podem causar (PIZZI, 2021), através do grau de polimerização e número de grupos hidroxila reativos disponíveis nos anéis fenólicos dos taninos (MELO et al., 2023).

Segundo Amorati, Foti e Valgimigli (2013), os compostos fenólicos podem ser classificados como antioxidantes diretos preventivos, pois favorecem a quelatação de metais livres como íons ferro (II) retardando ou impedindo a formação de radicais livres, e como antioxidantes diretos de quebra de cadeia, sendo capazes de doar um ou mais hidrogênios (H•) ou elétrons ao radical, estabilizando-se pela deslocalização eletrônica, de forma a extinguir as reações de propagação no processo de peroxidação lipídica.

2.4 Potencial dos taninos como antioxidantes naturais

Os taninos vegetais são atraentes para aplicação em larga escala, pois além de serem a segunda maior fonte de polifenóis naturais, depois da lignina, são compostos multifuncionais pelas suas propriedades antioxidantes, antimicrobianas, antibacterianas e proteção ultravioleta (VERA et al., 2023). Por essas razões, as plantas ricas em polifenóis são usadas tradicionalmente na medicina popular, com expansão comercial em diferentes setores da indústria (MELO et al., 2023).

Na literatura, consta uma ampla possibilidade de usos das moléculas funcionais dos taninos. Missio et al. (2018) produziram filmes ativos de nanocelulose incorporados com taninos das cascas de *Acacia mearnsii*, para embalagem de alimentos e produtos farmacêuticos. Os autores relataram que as moléculas bioativas proporcionaram filmes de alta densidade e melhor superfície, o que resultou em um aumento de 6 vezes nas propriedades de barreira ao ar, além de liberação lenta de compostos antioxidantes, proporcionando maior tempo de proteção e boa resistência a diversos solventes.

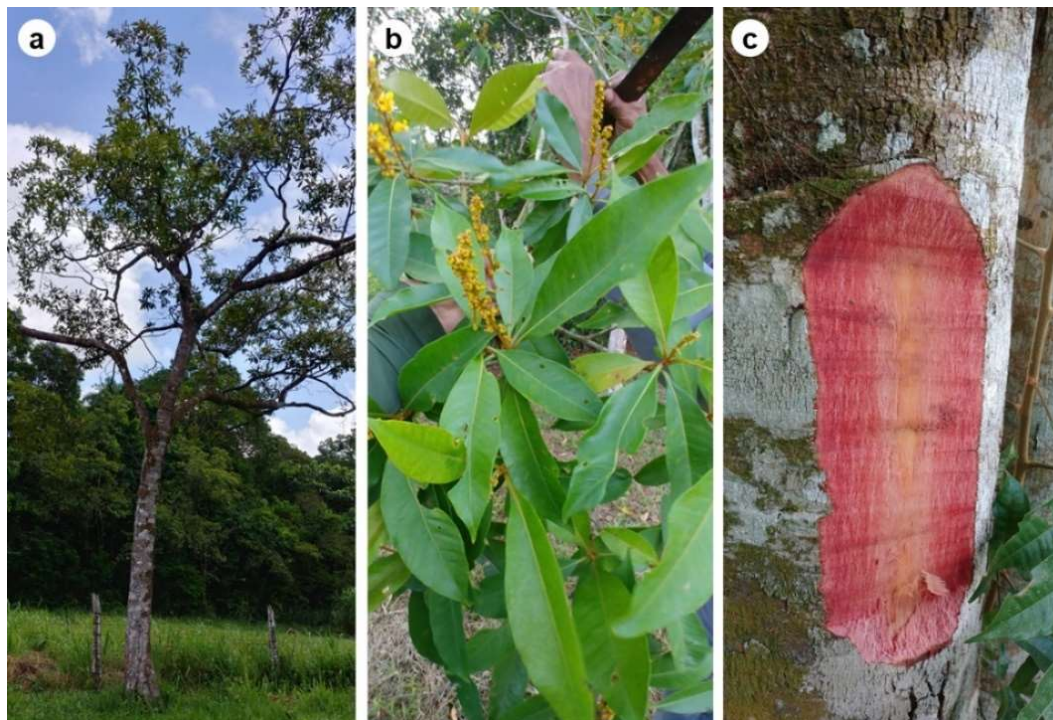
Filmes para a preservação de maçãs foram produzidos utilizando alginato de sódio e fibroína de seda com 0,3% de taninos. A embalagem foi satisfatória quanto às propriedades de blindagem óptica, permeabilidade ao vapor de água, capacidade antioxidante e antibacteriana (ZHANG et al., 2023). Outros direcionamentos observados para as moléculas dos polifenóis naturais incluem o seu encapsulamento com liberação ativa para a formulação de filtro solar (ALFONSI et al., 2023), o preparo de curativos de nanofibras carregadas com polifenóis para feridas (RAMAMOORTHY et al., 2023), além da incorporação em formulações de cremes antienvelhecimento, com propriedades de proteção solar, antibacteriana e antifúngica (FARES; RADAYDEH; ALAMEEN, 2023).

2.5 Características das espécies estudadas

2.5.1 *Byrsonima spicata*

A espécie *Byrsonima spicata* (Cav.) DC. (Murici da mata) da família Malpighiaceae é frequentemente encontrada nos biomas brasileiros da Amazônia e Cerrado, em florestas de terra firme, igapó, ciliar ou galeria (FRANCENER, 2020). Segundo o mesmo autor, *B. spicata* é uma árvore nativa que pode atingir até 25 metros de altura, possui caule aéreo e folhas estreitamente elíptica, com ápice agudo ou acuminado, e base atenuada ou aguda. Na Figura 3 podem ser observados alguns aspectos botânicos dessa espécie.

Figura 3 – Características botânicas da espécie *Byrsonima spicata*. (a) Árvore de copa irregular; (b) Folhas simples e inflorescência com pétalas amarelas; (c) Casca espessa, externamente de aparência estriada, recém cortada a parte interna expressa cor avermelhada.



Fonte: Da autora (2021).

O gênero *Byrsonima* apresenta quatro outras espécies conhecidas pelo nome de murici, sendo elas a *B. crassifolia* (L.) Rich. (Muruci), *B. lancifolia* Juss. (Murici miúdo), *B. verbascifolia* (L.) Rich. (Murici rasteiro) e *B. amazônica* Gris. (Murici vermelho) (FERREIRA, 2005). Os estudos com espécies do gênero *Byrsonima* reportam propriedades antioxidante, antimicrobiana, antifúngica, anti-inflamatória e gastrointestinal para diferentes partes das

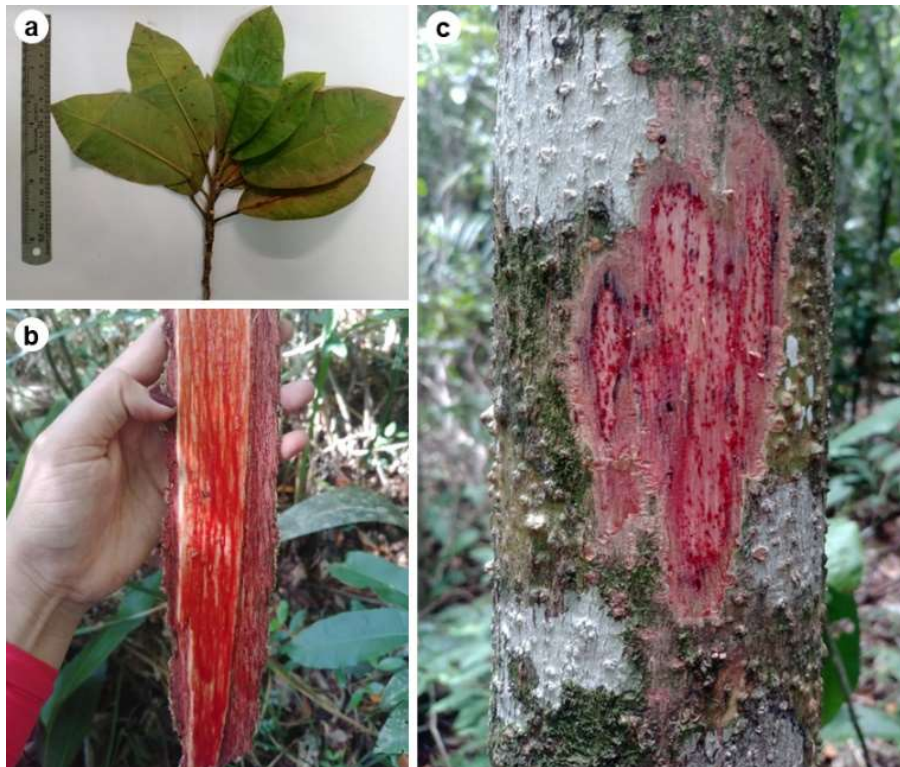
plantas. O extrato obtido de partes aéreas de *B. gardneriana* apresentou atividade fungistática contra *Candida* spp. (SOUZA-MELO et al., 2021).

O uso popular das folhas de *B. sericea* foi confirmado pela sua ação antioxidante, antidiarreica e gastroprotetora, efeitos associados à presença de compostos fenólicos, incluindo os taninos (DE ARAÚJO RODRIGUES et al., 2019). Em frutos de *B. cydoniifolia*, por sua vez, foi comprovado o efeito anti-inflamatório e anti-hiperalgésico (SANTOS et al., 2017). As cascas do tronco de *B. intermedia* apresentaram propriedades anti-inflamatórias e antinociceptiva, apoiando também seu uso tradicional (ORLANDI, 2011).

2.5.2 *Croton matourensis*

A espécie *Croton matourensis* Aubl., conhecida popularmente como “Muravuvuia” no Estado do Pará, pertence à família Euphorbiaceae (BATISTA, 2005). É uma árvore não endêmica do Brasil, que pode atingir até 15 metros de altura, com ocorrência confirmada no bioma Amazônia, mais frequentemente nos Estados do Acre, Amazonas, Amapá, Pará, Rondônia, Roraima, Maranhão e Mato Grosso (CARUZO et al., 2020). Algumas características botânicas da espécie são apresentadas na Figura 4.

Figura 4 – *Croton matourensis*. (a) Folhas simples com filotaxia alterna e manchas ferrugíneas na face abaxial; (b) Casca interna com exsudato pegajoso avermelhado; (c) Tronco cilíndrico com pequenas fissuras e protuberâncias na casca externa.



Fonte: Da autora (2020).

O *Croton* é o segundo maior e mais diversos gênero de Euphorbiaceae, e o Brasil com aproximadamente 300 espécies é um dos principais centros de diversidade do gênero (BERRY et al., 2005). Os estudos com diferentes partes da planta de espécies do gênero *Croton* relatam importantes metabólitos secundários com propriedades medicinais como, por exemplo, o extrato aquoso das cascas de *Croton lechleri* que foi considerado uma importante fonte de compostos fenólicos com atividade antioxidante (DIEDRICH et al., 2021).

O potencial antioxidante e antimicrobiano dos extratos foliares de *C. betaceus* e *C. lundianus* foi confirmado (ROCHA et al., 2021). O extrato das cascas de *C. celtidifolius* apresentou atividade anti-inflamatória e antioxidante (NARDI et al., 2003). O efeito anti-inflamatório também foi encontrado no óleo essencial das folhas de *C. argyrophyllus*, no qual, os autores correlacionaram parte da ação à capacidade antioxidante dos polifenóis (RAMOS et al., 2013). Em relação à espécie *Croton matourensis*, foi observado um potencial efeito antitumoral no óleo essencial (LIMA et al., 2018) e atividades antioxidante, anti-inflamatória e neuroprotetora no extrato das folhas (BEZERRA et al., 2020).

2.5.3 *Myrcia splendens*

A espécie *Myrcia splendens* (Sw.) DC., da família Myrtaceae, é uma árvore com ampla distribuição entre os biomas brasileiros, na Amazônia é designada de “Goiabinha ou Cumatê”, sendo encontrada principalmente em vegetações secundárias e floresta de terra firme (SANTOS et al., 2020), podendo atingir até 15 metros de altura (NAKAMURA et al., 2010). Algumas características botânicas de *M. splendens* são apresentadas na Figura 5.

Figura 5 – *Myrcia splendens*. (a) Tronco levemente tortuoso (b) Folhas simples e opostas; (c) Casca de espessura média de coloração interna fortemente avermelhada.



Fonte: Da autora (2020).

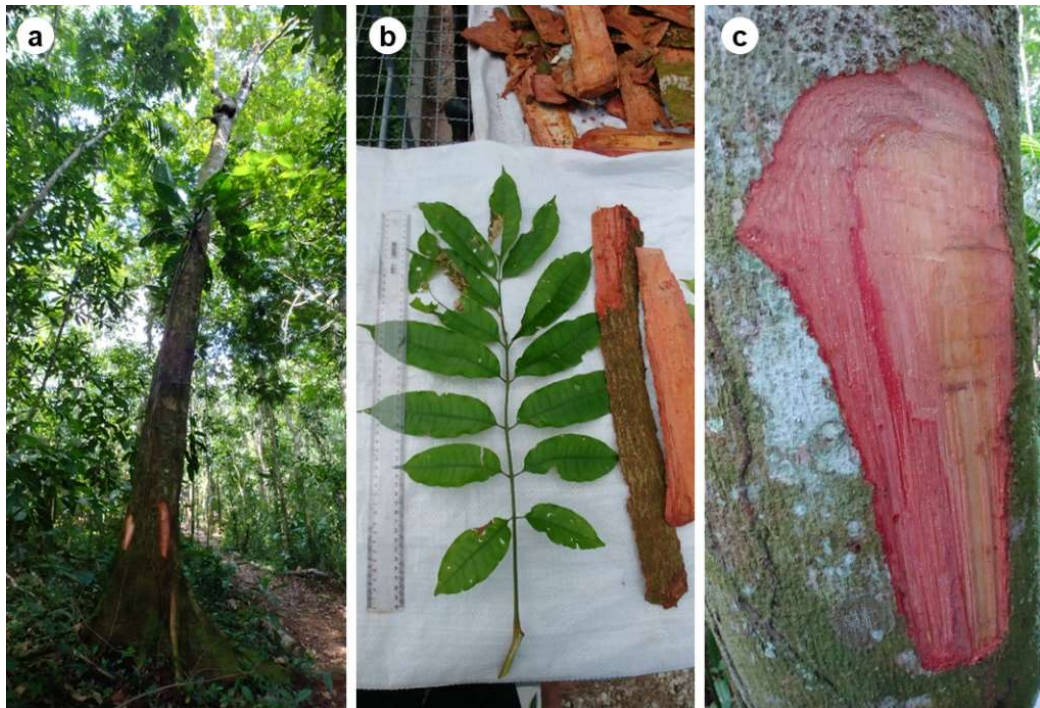
O gênero *Myrcia* é o segundo mais rico da família Myrtaceae, com a maioria das espécies distribuída na Mata Atlântica, Amazônia brasileira e Cerrado (SOBRAL et al., 2015). As plantas do gênero *Myrcia* têm sido amplamente utilizadas na medicina popular (MONTALVÃO et al., 2023) e, inclusive, algumas espécies são comercializadas como fitoterápicos *in natura* na forma de extratos ou em cápsulas (CASCAES et al., 2015).

Myrcia bella é considerada uma planta importante do Cerrado brasileiro pelas suas propriedades citotóxicas, antimicrobianas e antidiabéticas (FAKHOURY et al., 2022). Atividades hipoglicemiante, anti-hemorrágica e antioxidante são atribuídas óleo essencial da espécie *Myrcia pubipetala* (SHUSTER et al., 2022). Em relação à *Myrcia splendens*, foi relatado que as folhas são uma importante fonte de compostos antioxidantes (PONTES et al., 2018). No óleo essencial obtido das folhas de *M. splendens* foi constatado, *in vitro*, o efeito citotóxico em células de câncer de pulmão, sendo atribuído à rica presença de sesquiterpenos (MONTALVÃO et al., 2023).

2.5.4 *Tapirira guianensis*

A espécie *Tapirira guianensis* Aubl., conhecida popularmente como “Tatapiririca”, pertence à família Anacardiaceae. É uma árvore pioneira, encontrada principalmente em formações secundárias de solos úmidos entre as regiões brasileiras e no Norte tem ocorrência confirmada em todos os estados (LORENZI, 2002; SILVA-LUZ, 2020). Pode atingir até 30 metros de altura, possui tronco reto com sapopema (Figura 6), suas folhas são compostas de filotaxia alterna, com presença de 3 a 11 folíolos opostos (COSTA et al., 2014). A casca externa apresenta rugosidade e fissuras, enquanto a casca interna é reconhecida em campo pelo padrão avermelhado semelhante a chamas de fogo, além de exsudar resina indolor (MARTINS-DA-SILVA, et al., 2014; COSTA et al., 2014).

Figura 6 – Características botânicas da espécie *Tapirira guianensis*. (a) Tronco com sapopema; (b) Folha composta imparipinadas; (c) Casca externa fissurada e casca interna com coloração avermelhada em chamas.



Fonte: Da autora (2021).

Estudos recentes envolvendo principalmente os órgãos aéreos da planta mostram os efeitos biológicos de *Tapirira guianensis*. Os ensaios antioxidantes dos extratos de flores e sementes de *T. guianensis* indicaram maior atividade nas flores, possivelmente devido à presença de flavonoides e ácido gálico (SILVA et al., 2020).

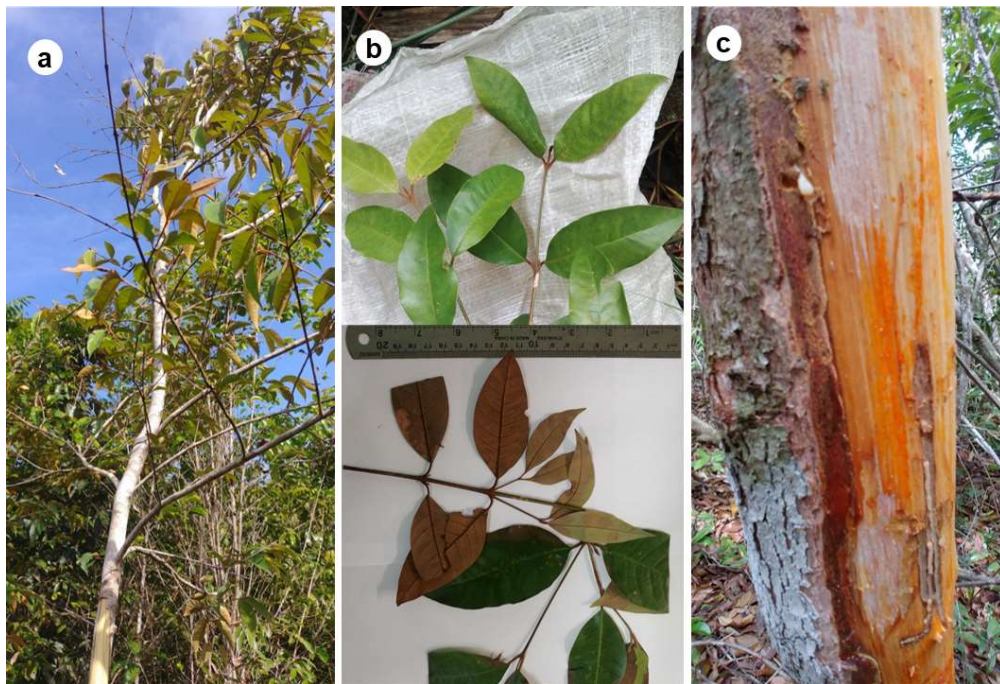
Os flavonoides glicosilados foram os principais metabólitos presentes nas folhas de *T. guianensis*, sendo relacionados com a resposta biológica contra células de melanoma humano

(KATO et al., 2021). Outros flavonoides como miricitrina e quercetina se mostraram os responsáveis pela atividade vasodilatadora também avaliada nas folhas da espécie (CALASSARA et al., 2021; RODRIGUES et al., 2017).

2.5.5 *Vismia guianensis*

A espécie *Vismia guianensis* (Aubl.) Choisy, conhecida popularmente como “Lacre”, da família Hypericaceae, ocorre nos biomas Amazônia, Caatinga, Cerrado, Mata Atlântica (VOGEL, 2023), sendo que na Amazônia brasileira é comum sua presença em floresta secundária e áreas agrícolas abandonadas (SILVESTRE et al., 2012). É uma árvore de pequeno porte, medindo de 3 a 7 metros de altura, com copa irregular, folhas elípticas com ápice acuminado e caule que secreta exsudato de coloração variando entre amarelo e laranja (VOGEL, 2023), Figura 7.

Figura 7 – *Vismia guianensis*. (a) Árvore de copa irregular; (b) Folhas; (c) Caule com exsudação de coloração laranja.



Fonte: Da autora (2020).

O extrato das cascas e folhas de espécies do gênero *Vismia* têm sido usadas por populações tradicionais para tratar diversas doenças, devido às suas importantes propriedades antimicrobianas, antiparasitárias e antivirais, sendo a decocção e infusão das folhas de *Vismia guianensis* usadas no combate de reumatismo (OLIVEIRA et al., 2017). A gomo-resina laranjada da casca do caule é utilizada na medicina popular para tratar doenças da pele (MOURÃO; BELTRATI, 2001).

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo utilizou-se da caracterização anatômica e química das cascas como uma ferramenta para promover a valorização de espécies florestais da Amazônia, por meio da identificação e direcionamento de seus produtos químicos de alto valor agregado, especialmente, os taninos para uso como antioxidante natural. Assim, o conhecimento da composição das cascas de *Byrsonima spicata*, *Croton matourensis*, *Myrcia splendens*, *Tapirira guianensis* e *Vismia guianensis* pode vir a contribuir para a inclusão dessas espécies em uma rota de extrativismo sustentável e, assim, colaborar com o desenvolvimento econômico local nas comunidades da região Amazônica, e conseqüentemente, com a conservação das espécies.

REFERÊNCIAS

- AJAO, O. et al. Multi-product biorefinery system for wood-barks valorization into tannins extracts, lignin-based polyurethane foam and cellulose-based composites: Techno-economic evaluation. **Industrial Crops and Products**, v. 167, p. 113435, set. 2021.
- ALFONSI, E. et al. Tannin microcapsules for synergy-enhanced sunscreen formulations. **Industrial Crops and Products**, v. 192, p. 116105, 1 fev. 2023.
- AMORATI, R.; FOTI, M. C.; VALGIMIGLI, L. Antioxidant Activity of Essential Oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 46, p. 10835–10847, 20 nov. 2013.
- ANDRADE, B. G. et al. Determinação do Potencial Tanífero em Povoamentos de Angico. **Revista Ciência da Madeira - RCM**, v. 4, n. 2, p. 139–151, 30 nov. 2013.
- ANGYALOSSY, V. et al. IAWA List of Microscopic Bark Features. **IAWA Journal**, v. 37, n. 4, p. 517–615, 22 nov. 2016.
- APEZZATO-DA-GLÓRIA, B; CARMELLO-GUERREIRO, S. M. **Anatomia vegetal**. 2. ed. Viçosa: Ed. UFV, 2006.
- ARAÚJO, E. S. **Caracterização das cascas de duas espécies florestais da Amazônia e a produção de adesivos naturais baseados em seus taninos**. 2019. 63p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019.
- ARAUJO, E. DA S. et al. Characterisation and valorisation of the bark of *Myrcia eximia* DC. trees from the Amazon rainforest as a source of phenolic compounds. **Holzforschung**, v. 74, n. 10, p. 989–998, 25 out. 2020.
- BATISTA, F. DE J. Fenologia de *Croton matourensis* Aubl. (Euphorbiaceae) em Vegetação Secundária no Município de Bragança. Estado do Pará. p. 5, 2005.
- BERRY, P. E. et al. Molecular phylogenetics of the giant genus *Croton* and tribe Crotonae (Euphorbiaceae sensu stricto) using ITS and TRNL-TRNF DNA sequence data. **American Journal of Botany**, v. 92, n. 9, p. 1520–1534, set. 2005.
- BEZERRA, F. W. F. et al. Chemical composition, antioxidant activity, anti-inflammatory and neuroprotective effect of *Croton matourensis* Aubl. Leaves extracts obtained by supercritical CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 165, p. 104992, nov. 2020.
- CALASSARA, L. L. et al. Isolation and characterization of flavonoids from *Tapirira guianensis* leaves with vasodilatory and myeloperoxidase-inhibitory activities. **Natural Product Research**, v. 35, n. 23, p. 5480–5483, 2 dez. 2021.

CAMPILHO, A.; NIEMINEN, K.; RAGNI, L. The development of the periderm: the final frontier between a plant and its environment. **Current Opinion in Plant Biology**, Growth and development. v. 53, p. 10–14, 1 fev. 2020.

CANO, A. et al. Using tannins as active compounds to develop antioxidant and antimicrobial chitosan and cellulose based films. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, p. 100156, set. 2021.

CARUZO, M.B.R. et al. *Croton in Flora e Funga do Brasil*. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://floradobrasil.jbrj.gov.br/FB22689>>. Acesso em: 04 jan. 2023.

CASCAES, M. M. et al. Constituents and Pharmacological Activities of *Myrcia* (Myrtaceae): A Review of an Aromatic and Medicinal Group of Plants. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 10, p. 23881–23904, out. 2015.

CASTRO, A. C. C. M. et al. Green coffee seed residue: A sustainable source of antioxidant compounds. **Food Chemistry**, v. 246, p. 48–57, abr. 2018.

COSTA, C.C. et al. Conhecendo Espécies de Plantas da Amazônia: Tatapiririca (*Tapirira guianensis* Aubl. – Anacardiaceae). **Comunicado Técnico**, 253, Embrapa Amazônia Oriental, Belém, PA. Dez., 2014

CHAKRABORTY, L.; PANDIT, P.; ROY MAULIK, S. *Acacia auriculiformis* - A natural dye used for simultaneous coloration and functional finishing on textiles. **Journal of Cleaner Production**, v. 245, p. 118921, fev. 2020.

DA S ROCHA, A. R. F. et al. Extracts and fractions of *Croton L.* (Euphorbiaceae) species with antimicrobial activity and antioxidant potential. **LWT**, v. 139, p. 110521, mar. 2021.

DA SILVA ARAUJO, E. et al. Quantification of the bark *Myrcia eximia* DC tannins from the Amazon rainforest and its application in the formulation of natural adhesives for wood. **Journal of Cleaner Production**, v. 280, p. 124324, jan. 2021.

DAI, S. et al. Oxidation characteristics and thermal stability of Butylated hydroxytoluene. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 8, p. 104932, 1 ago. 2023.

DE ARAÚJO RODRIGUES, P. et al. Effect of *Byrsonima sericea* DC. leaf extracts on mice gastrointestinal tract. **Toxicology Reports**, v. 6, p. 1182–1187, 2019.

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.

DIEDRICH, C. et al. Bioactive compounds extraction of *Croton lechleri* barks from Amazon forest using chemometrics tools. **Journal of King Saud University - Science**, v. 33, n. 4, p. 101416, jun. 2021.

DOS SANTOS, C. et al. Structural, textural and morphological characteristics of tannins from *Acacia mearnsii* encapsulated using sol-gel methods: Applications as antimicrobial agents. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 151, p. 26–33, mar. 2017.

EMPRESA BRASILEIRA DE AGROPECUÁRIA, 2022. **Biomass do Brasil: Amazônia**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/contando-ciencia/bioma-amazonia>. Acesso em 03 de outubro de 2022.

FAKHOURY, V. S. et al. Evaluation of *Myrcia bella* in murine osteosarcoma cells: Effect of the extract and enriched fractions of tannins and flavonoids. **Natural Product Research**, v. 36, n. 22, p. 5823–5827, 17 nov. 2022.

FALCÃO, L.; ARAÚJO, M. Vegetable Tannins Used in the Manufacture of Historic Leathers. **Molecules**, v. 23, n. 5, p. 1081, 3 maio 2018.

FARES, M. M.; RADAYDEH, S. K.; ALAMEEN, H. M. Green tannins /Avocado oil composites; suncare and skincare materials. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 104764, 1 jun. 2023.

FERREIRA, E.S. et al. Teores de taninos da casca de quatro espécies de pinus. **Floresta e Ambiente** v.16, n.2, p. 30 - 39, 2009.

FERREIRA, M.G.R. Murici *Byrsonima crassifolia* (L.) Rich. **Comunicado Técnico**, Embrapa, Porto Velho, RO, agosto, 2005.

FILGUEIRA, D. et al. Condensed tannins from pine bark: A novel wood surface modifier assisted by laccase. **Industrial Crops and Products**, v. 103, p. 185–194, 1 set. 2017.

FILIZOLA, B.C., SAMPAIO, M.B. **Boas Práticas de Manejo para o Extrativismo Sustentável de Cascas**. Instituto Sociedade, População e Natureza, Brasília, 2015. 108p.

FRANCENER, A. 2020. *Byrsonima in Flora do Brasil 2020*. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://floradobrasil2020.jbrj.gov.br/FB8833>>. Acesso em: 04 jan. 2023.

INSTITUTO BRASILEIRO DE FLORESTAS. **Bioma Amazônico**. 2022. Disponível em: <<https://www.ibflorestas.org.br/bioma-amazonico>>. Acesso em: 03 out. de 2022.

KATO, N. N. et al. Application of the metabolomics approach to the discovery of active compounds from Brazilian trees against resistant human melanoma cells. **Phytochemical Analysis**, v. 32, n. 6, p. 992–1002, nov. 2021.

KUMAR, S. et al. Evaluation of oxidative stress and antioxidant status: Correlation with the severity of sepsis. **Scandinavian Journal of Immunology**, v. 87, n. 4, p. e12653, 2018.

LI, L. et al. Study on spectral properties of butyl hydroxytoluene: Experiment and theoretical calculation. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 148, p. 110283, 1 fev. 2023.

- LIMA, E. et al. Antitumor Effect of the Essential Oil from the Leaves of *Croton matourensis* Aubl. (Euphorbiaceae). **Molecules**, v. 23, n. 11, p. 2974, 14 nov. 2018.
- LIU, R.; MABURY, S. A. Synthetic Phenolic Antioxidants: A Review of Environmental Occurrence, Fate, Human Exposure, and Toxicity. **Environmental Science & Technology**, v. 54, n. 19, p. 11706–11719, 6 out. 2020.
- LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de novas plantas arbóreas do Brasil**. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2002. v. 1, 368 p.
- MACHADO, G. et al. Chemical modification of tannins from *Acacia mearnsii* to produce formaldehyde free flocculant. **Science of The Total Environment**, v. 745, p. 140875, nov. 2020.
- MANGRICH, A. S. et al. Green Chemistry in Water Treatment: Use of Coagulant Derived from *Acacia mearnsii* Tannin Extracts. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, 2014.
- MARTINS-DA-SILVA, R.C.V. et al. **Noções Morfológicas e Taxonômicas para Identificação Botânica**. Brasília, DF: Embrapa, 2014. 111 p.
- MELO, L. F. M. DE et al. Biological and pharmacological aspects of tannins and potential biotechnological applications. **Food Chemistry**, v. 414, p. 135645, 15 jul. 2023.
- MISSIO, A. L. et al. Nanocellulose-tannin films: From trees to sustainable active packaging. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 143–151, maio 2018.
- MOLINO, S.; PILAR FRANCINO, M.; ÁNGEL RUFÍAN HENARES, J. Why is it important to understand the nature and chemistry of tannins to exploit their potential as nutraceuticals? **Food Research International**, p. 113329, 27 jul. 2023.
- MOLINO, S.; RUFÍAN HENARES, J. Á.; GÓMEZ-MASCARAQUE, L. G. Tannin-rich extracts improve the performance of amidated pectin as an alternative microencapsulation matrix to alginate. **Current Research in Food Science**, v. 5, p. 243–250, 1 jan. 2022.
- MONTALVÃO, M. M. et al. Cytotoxic activity of essential oil from Leaves of *Myrcia splendens* against A549 Lung Cancer cells. **BMC Complementary Medicine and Therapies**, v. 23, n. 1, p. 139, 2 maio 2023.
- MORI, F. A. et al. Influência do sulfito e hidróxido de sódio na quantificação em taninos da casca de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*). **Floresta e Ambiente, Seropédica**, v. 10, n.1, p.86-92, 2003.
- MOTA, G. S. **Características anatômicas e ecológicas de casca e madeira de *anadenanthera***. 2016. 134 p. Tese (Doutorado em Botânica Aplicada) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.
- MOTA, G. S. et al. Bark characterization of *Tachigali guianensis* and *Tachigali glauca* from the Amazon under a valorization perspective. **BioResources**, v. 16, n. 2, p. 2953–2970, 2 mar. 2021.

MOURÃO, K. S. M.; BELTRATI, C. M. Morphology and anatomy of developing fruits and seeds of *Vismia guianensis* (Aubl.) Choisy (Clusiaceae). **Revista Brasileira de Biologia**, v. 61, n. 1, p. 147–158, fev. 2001.

NAKAMURA, M. J. et al. Essential oils of four Myrtaceae species from the Brazilian southeast. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 38, n. 6, p. 1170–1175, 1 dez. 2010.

NARDI, G. M. et al. Anti-inflammatory and antioxidant effects of *Croton celtidifolius* bark. **Phytomedicine**, v. 10, n. 2–3, p. 176–184, jan. 2003.

NEHA, K. et al. Medicinal prospects of antioxidants: A review. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 178, p. 687–704, set. 2019.

NGUYEN, L. T. et al. Valorization of industrial lignin to value-added chemicals by chemical depolymerization and biological conversion. **Industrial Crops and Products**, v. 161, p. 113219, 1 mar. 2021.

OLIVEIRA, A. H. et al. Anti-inflammatory activity of *Vismia guianensis* (Aubl.) Pers. extracts and antifungal activity against *Sporothrix schenckii*. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 195, p. 266–274, 4 jan. 2017.

ORLANDI, L. Anti-inflammatory and antinociceptive effects of the stem bark of *Byrsonima intermedia* A. Juss. **Journal of Ethnopharmacology**, p. 8, 2011.

PAES, J. B. et al. Taninos condensados da casca de angico-vermelho (*Anadenanthera colubrina* var. *cebil*) extraídos com soluções de hidróxido e sulfito. **Revista Caatinga**, v. 26, n. 3, 2013.

PISOSCHI, A. M.; POP, A. The role of antioxidants in the chemistry of oxidative stress: A review. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 97, p. 55–74, 5 jun. 2015.

PIZZI, A. Tannins: Major Sources, Properties and Applications. In: **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. [s.l.] Elsevier, 2008. p. 179–199.

PIZZI, A. Tannins medical / pharmacological and related applications: A critical review. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 22, p. 100481, set. 2021.

PONTES, F. C. et al. Antifungal and antioxidant activities of mature leaves of *Myrcia splendens* (Sw.) DC. **Brazilian Journal of Biology**, v. 79, p. 127–132, 7 maio 2018.

POPRAC, P. et al. Targeting Free Radicals in Oxidative Stress-Related Human Diseases. **Trends in Pharmacological Sciences**, v. 38, n. 7, p. 592–607, jul. 2017.

RAMAMOORTHY, R. et al. Flavonoids, phenolics, and tannins loaded polycaprolactone nanofibers (NF) for wound dressing applications. **Results in Materials**, v. 18, p. 100407, 1 jun. 2023.

- RAMOS, J. M. O. et al. Chemical constituents and potential anti-inflammatory activity of the essential oil from the leaves of *Croton argyrophyllus*. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 23, n. 4, p. 644–650, jul. 2013.
- RAQUEL G. SILVESTRE. Chemical composition, antibacterial and antioxidant activities of the essential oil from *Vismia guianensis* fruits. **African Journal of Biotechnology**, v. 11, n. 41, 22 maio 2012.
- ROCHA, W. S. et al. Compostos fenólicos totais e taninos condensados em frutas nativas do cerrado. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n. 4, p. 1215–1221, dez. 2011.
- RODRIGUES, A. et al. Phytochemical Study of *Tapirira guianensis* Leaves Guided by Vasodilatory and Antioxidant Activities. **Molecules**, v. 22, n. 2, p. 304, 18 fev. 2017.
- SANTOS, V. S. DOS et al. Nutraceutical potential of *Byrsonima cydoniifolia* fruits based on chemical composition, anti-inflammatory, and antihyperalgesic activities. **Food Chemistry**, v. 237, p. 240–246, dez. 2017.
- SANTOS, M.F. et al. *Myrcia in Flora e Funga do Brasil*. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://floradobrasil.jbrj.gov.br/FB10759>>. Acesso em: 06 jan. 2023.
- 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, maio 2022.
- SHIRMOHAMMADLI, Y.; EFHAMISISI, D.; PIZZI, A. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. **Industrial Crops and Products**, v. 126, p. 316–332, dez. 2018.
- SHUSTER, A. L. et al. Protective effect of *Myrcia pubipetala* Miq. against the alterations in oxidative stress parameters in an animal model of depression induced by corticosterone. **Brain Research**, v. 1774, p. 147725, 1 jan. 2022.
- SILLERO, L. et al. Characterisation of bark of six species from mixed Atlantic forest. **Industrial Crops and Products**, v. 137, p. 276–284, out. 2019.
- SILVA, E. et al. Chemical composition of biological active extracts of *Tapirira guianensis* (ANACARDIACEAE). **Química Nova**, 2020.
- SILVA-LUZ, C.L. et al. *Anacardiaceae in Flora e Funga do Brasil*. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://floradobrasil.jbrj.gov.br/FB4408>>. Acesso em: 10 jan. 2023.
- SILVA, M. L. A. E.; LUCAS, M. M. B. L.; PINTO, L. M. DOS R. B. P. Startups da floresta, negócios de impacto e a sustentabilidade na Amazônia. **Informe GEPEC**, v. 26, n. 2, p. 30–49, 3 jun. 2022.

SILVEIRA ALEXANDRE, A. C. et al. Effect of natural and synthetic antioxidants on oxidation and storage stability of mechanically separated tilapia meat. **LWT**, v. 154, p. 112679, 15 jan. 2022.

SILVESTRE, R. G. et al. Chemical composition, antibacterial and antioxidant activities of the essential oil from *Vismia guianensis* fruits. **African journal of biotechnology**, v. 11, n. 41, 22 maio 2012.

SOBRAL, M. et al. 2015. *Myrtaceae* in **Lista de Espécies da Flora do Brasil**. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://floradobrasil2015.jbrj.gov.br/jabot/floradobrasil/FB10759>>. Acesso em: 06 jan. 2023.

SOUSA, T. B. et al. The bark of *Stryphnodendron rotundifolium* as a source of phenolic extracts with antioxidant properties. **Wood Science and Technology**, v. 55, n. 4, p. 1057–1074, jul. 2021.

SOUZA-MELO, W. O. DE et al. Phytochemistry, antifungal and antioxidant activity, and cytotoxicity of *Byrsonima gardneriana* (A. Juss) extract. **Archives of Oral Biology**, v. 123, p. 104994, mar. 2021.

SUNDAR, V. J.; MURALIDHARAN, C. Salinity free high tannin fixation vegetable tanning: Commercial success through new approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 2556–2561, jan. 2017.

VERA, M. et al. Recent advances in tannin-containing food biopackaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 133, p. 28–36, 1 mar. 2023.

VOGEL ELY, C. et al. *Hypericaceae* in **Flora e Funga do Brasil**. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://floradobrasil.jbrj.gov.br/FB25586>>. Acesso em: 10 jan. 2023.

WANG, W. et al. Analysis, occurrence, toxicity and environmental health risks of synthetic phenolic antioxidants: A review. **Environmental Research**, v. 201, p. 111531, 1 out. 2021.

YEHYE, W. A. et al. Understanding the chemistry behind the antioxidant activities of butylated hydroxytoluene (BHT): A review. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 101, p. 295–312, 28 ago. 2015.

ZEOUK, I. et al. Isolation, identification, and activity evaluation of antioxidant components from *Inula viscosa*: A bioguided approach. **Bioorganic Chemistry**, v. 119, p. 105551, 1 fev. 2022.

ZHANG, X. et al. Impacts of tannin inclusion on fabrication, characterization and antioxidant activity of sodium alginate-silk fibroin-tannin films and their application on fresh-cut apple packaging. **Food Bioscience**, v. 54, p. 102897, 1 ago. 2023.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1 - CHARACTERIZATION OF TREE BARK AS A TOOL FOR THE VALORIZATION AND CONSERVATION OF FOREST SPECIES IN THE AMAZON

Elaborado de acordo com as normas do periódico *Biological Conservation* (versão preliminar).

Abstract

The bark of trees is a potential source of byproducts with multiple uses that can add value to a species and contribute to its sustainable management. The bark of five species from the Amazon, *Byrsonima spicata*, *Croton matourensis*, *Myrcia splendens*, *Tapirira guianensis* and *Vismia guianensis*, was collected in secondary forests in the state of Pará, Brazil, and analysed for the first time regarding anatomical, histochemical and chemical features. The anatomical structure of the barks showed the presence of a rhytidome composed of one to seven layers of periderms with small phellem development. The bark had a significant presence of extractives (from 29.3 to 46.1%) mostly of compounds that were soluble in ethanol and water. Suberin content was low (from 0.4 to 3.4%) and lignin ranged from 19.0 to 33.4%. Ash varied from 1.8 to 6.0% and the barks were particularly rich in calcium (2.9 to 20.6 g kg⁻¹ of bark). A rich composition of tannins was observed in the barks, especially in *B. spicata* (19.1%) and *M. splendens* (29.9%). The bark composition suggest a valorization of their high content in polar solubles by extraction to obtain potentially valuable phenolic and polyphenolic compounds with chemical functionalities and bioactivities, including condensed tannins. After extraction, the lignin-rich solid residue is suitable for a thermochemical valorization, namely by biochar production, while the high nutrient levels make soil amendment an interesting application. A sustainable bark removal and valorization may therefore generate local income and contribute to the conservation of these Amazonian species.

Keywords: Anatomical description, Chemical characterization, Extractives, Histochemistry, Tannins, Macronutrients, Nontimber products.

1. Introduction

The Amazon is the largest Brazilian biome, covering more than 40% of the territory, with an area of approximately 4.2 million km² consisting of different ecosystems, such as dense upland forests, seasonal forests, igapó forests, flooded fields, floodplains, savannahs, mountain refuges and pioneer formations (Brazilian Institute of Forestry, 2022).

Despite its immeasurable importance, this region has been under constant threat from the advance of deforestation, which could cause the extinction of several typical species and trigger numerous environmental problems. According to the Brazilian Institute of Forestry (2022), approximately 16% of the Brazilian Amazon has already been devastated. The expansion of soybean plantations and pastures for cattle ranching, together with illegal logging and mining, are currently the main threats to the Amazonian forests (Fearnside, 2022). Searching for ways to reconcile productive activities with forest conservation and maintenance of their immeasurable environmental services, as well as provision of livelihood for the many people who live in them are at the forefront of research and political debate and decision making. The solutions point to the adoption of economic models based on technology, innovation and sustainability under a framework of a conscientious and strategic use of the forest assets and of their biodiversity (Silva et al., 2022).

The non-timber forest products have a determining role in this ecologically sustainable forest management. Tree barks have great economic potential due to their availability, either as a residue from wood industry as well as the possibility of a bark-only directed exploitation along the tree's life therefore allowing continuous and sustainable management of the species. Barks have a complex and richly diverse structure and chemical composition. The extractives of barks i.e. non-structural components that are soluble, include many chemical classes and compounds, with numerous bioactive molecules, of potential or already current application in pharmacology, nutraceuticals, cosmetics or in chemical processes (Ajao et al., 2021).

Tannins are an example of a well established commercial use of barks (Borrega et al., 2022). Bark-based refineries have therefore been proposed, with different approaches to the valorization of the structural components lignin, cellulose and hemicelluloses, including the biochemical and thermochemical platforms, although it has been stressed that the diversity of tree barks requires a species' targeted characterization at structural and chemical levels allowing to design the specific conversion pathways (Vangeel et al. 2021; Sen et al. 2016; Mota et al., 2021a; Neiva et al. 2018). There are several recent examples of bark characterization of different species including some from the Amazon (Carmo et al., 2016a,b,c; Araujo et al., 2020; Mota et al., 2021a,b).

The Amazon forest tree species *Byrsonima spicata* (Cav.) DC., *Croton matourensis* Aubl., *Myrcia splendens* (Sw.) DC., *Tapirira guianensis* Aubl., and *Vismia guianensis* (Aubl.) Choisy are among those with unknown bark phytochemical potential. The species *B. spicata* of the family Malpighiaceae, popularly known as “murici da mata”, can be found in the Amazon in terra firme forests and lowland forests (Francener, 2020). The species *C. matourensis*, known

as “muravuvuia”, belongs to the Euphorbiaceae family and has confirmed occurrence in riparian forests, igapó forests, terra firme forests and the Amazonian savannah (Caruzo et al., 2020). *M. splendens*, of the Myrtaceae family, is a tree with a wide distribution among Brazilian biomes, and in the Amazon, it is called “goiabinha” or “cumatê” and is found mainly in secondary vegetation and terra firme forests (Santos et al., 2020). The species *T. guianensis*, called “Tatapiririca” in the state of Pará, belongs to the Anacardiaceae family and is a pioneer tree found in the Amazon mainly in secondary formations, riparian forest and terra firme forest (Silva-Luz, 2020). *V. guianensis*, “lacre”, of the Hypericaceae family, is a native tree common in secondary forest and abandoned agricultural areas in the Brazilian Amazon (Silvestre et al., 2012).

The driver for the present research was to valorize the barks of these commonly found species in the Amazon as a sustainable economic asset in community forest management, thereby reconciling income generation with species conservation. Thus, in this study, the bark of these five species was subjected to detailed anatomical description of phloem and periderm, including histochemical tests, and chemical composition characterization including determination of ash composition and tannin content. The main objective of the study was to deepen the knowledge about these species and to evaluate the potential of their barks in the context of valorization and multiple uses of bioproducts from the Amazon forest.

2. Material and methods

2.1. Bark collection

The bark was collected from standing trees by carefully removing two small opposing strips with dimensions of approximately 10 cm wide and 40 cm length, at about breast height. Care was taken to avoid damage to the plants, such as lesions to the vascular cambium and wood. Botanical materials for species identification were obtained from the IAN Herbarium of Embrapa Eastern Amazonia in Belém, Pará, Brazil. The bark samples were dried in the open air. The sequence of bark collection procedures can be observed in Figure 1.



Fig. 1. Collection procedures. (a) Measurement of the circumference and plating (arrow) of the trees for botanical identification; (b) removal of bark; (c) drying of the bark in open air.

The barks of *Byrsonima spicata* (Cav.) DC. and *Tapirira guianensis* Aubl. were collected from ten trees of each species, with a mean diameter of 1.30 m from the ground of 29.5 ± 7.9 and 39.6 ± 9.3 cm, and mean total height of 10.6 ± 1.5 and 25.6 ± 3.2 m, respectively, both in a forest fragment of approximately 25 years of age, located at the Federal Rural University of Amazonia, in Belém do Pará, Brazil.

Croton matourensis Aubl., *Myrcia splendens* (Sw.) DC. and *Vismia guianensis* (Aubl.) Choisy trees were found in a fragment of secondary forest of approximately 40 years of age in the municipality of São João da Ponta, northeast of the state of Pará, Brazil. The bark was removed from six trees of each of the species *C. matourensis* and *V. guianensis*, with mean diameter of 16.0 ± 4.1 and 7.2 ± 1.2 cm and height of 13.2 ± 3.1 cm and 8.0 ± 0.8 m, respectively. For *M. splendens*, the bark was removed from 10 trees with mean diameter of 10.9 ± 2.6 cm and height of 9.6 ± 3.1 m.

2.2. Anatomical characterization of the bark

Samples of the bark of six individuals of each species were treated with polyethylene glycol (PEG) 1500 (Quilhó et al., 2000), and sections 16-20 μm thick in the transverse and longitudinal planes were obtained using a slide microtome (Leica SM 2000, USA). The sections were washed with sodium hypochlorite (10%) and deionized water. Double staining was performed with chrysoidine (1%) and Astra blue (1%), followed by dehydration in an increasing series of 20, 30, 50, 80 and 100% ethanol and passage in a gradual solution of ethanol/sodium acetate butyl (3:1, 1:1, 1:3 and 100% butyl acetate) (Araujo et al., 2020). Entellan resin was used to assemble the slides. For each individual, 30 measurements of the diameter of the tube elements (transversal plane) and quantification of the number of cells and row of rays (tangential plane) were obtained.

Small bark chips were removed near the conducting phloem and were macerated in a 1:1 (v/v) solution of acetic acid and hydrogen peroxide at 60 °C for approximately 48 h (Franklin, 1945) and then washed and stained. Measurements were taken of the length of the tube elements and the thickness and length of the fibres. A total of 180 measurements were taken for the anatomical parameters for each species using WinCELL-PRO software, and mean values and standard deviations were reported. The fibres of *C. matourensis* and *V. guianensis* are very long, so the images were captured with a 1.25x objective, and when they were curved, the measurements were taken in parts and then added together.

The anatomical preparations were observed under an optical microscope (Olympus BX41TF, Japan) with a Pixelink PL-A662 digital camera. Images of the transverse and

longitudinal sections were acquired under a microscope (Nikon Eclipse E100, Japan) with an Olympus CX31 camera. The description was performed according to the International Association of Wood Anatomists (IAWA) list of microscopic characteristics (Angyalossy et al., 2016).

2.3. Histochemistry

Sixteen-micrometre-thick sections of the transverse plane of the bark pieces were cut with a Leica slide microtome. The sections were subjected to histochemical staining to verify the presence of phenolic compounds, alkaloids, starch and lipids. A solution of ferric chloride (10%) was used to detect the presence of phenolic compounds that react in black or brown colour (Johansen, 1940). Wagner's reagents (Svendsen and Verpoorte, 1983) and Lugol (Johansen, 1940) were used to observe the possible presence of alkaloids and starch, respectively. Sudan IV was used to detect the presence of lipids (Pearse, 1972).

2.4. Chemical characterization of the bark

The bark pieces were broken using a hammer mill and sieved, using for analysis the particle size fractions that passed the 40 mesh but were retained in the 60 mesh sieve. Composite samples were prepared by mixing the ground bark of all individuals of each species. The chemical analyses included determination of total extractives, suberin, lignin and ash, and was made in triplicate replications.

The extractive content was determined in bark samples of approximately 2 g (dry basis) according to TAPPI standard T 204 cm-97 (1997). Successive extractions were performed using dichloromethane (6 h), ethanol (16 h) and water (16 h) as solvents in a Soxhlet reflux system. Extractive-free bark was used in duplicate to determine the suberin content, according to the method by Pereira (1998), in which 1.5 g samples (dry basis) were reacted in 100 mL of 50 mM sodium methoxide solution for 3 h under reflux on a heating mantle and then reheated in a new solution for another 15 minutes after boiling.

Klason lignin was quantified in the samples resulting from the suberin analysis, following TAPPI standard T222 om-02 (2002), with modifications. Samples of 0.35 g (dry basis) were added to 3 mL of 72% sulfuric acid solution at 30 °C on a hot plate under constant agitation for 1 h. The acid-soluble lignin (TAPPI UM-250, 1991) was determined from the resulting filtered material by reading the absorbance at 205 nm in a spectrophotometer (Shimadzu UV -1601, Japan). To determine the ash content, 2 g of bark (dry basis) were incinerated in a muffle furnace at 550 °C for 4 h (TAPPI T211 om-02, 2002).

The structural polysaccharides were estimated by the difference in the total values of the summative chemistry.

2.5. Quantification of condensed tannins

Tannic extracts were obtained in triplicate using 100 g of ground bark (dry basis) and 1500 mL of water, liquid/solid ratio 15:1 (v/w), with the addition of 3% sodium sulphite (Na_2SO_3) in relation to the dry mass, for 3 h at 70 °C in a water bath (Mori et al., 2003). After extraction, the solutions were filtered through a 1 mm² colander, 200 mesh sieve and crucible lined with porosity 1 glass wool coupled to a vacuum pump. The filtrate was concentrated by evaporation on hot plates until it reached a volume of 150 mL, the mass was determined, and then stored in glass bottles in a refrigerated environment.

The yield of condensed tannins was determined using the Stiasny index (SI), which quantifies the tannic precipitate formed by the reaction of condensed tannins with formaldehyde in an acid medium. The analysis was performed in duplicate for each extraction using 20 g of concentrated extract, which was mixed with 10 mL of deionized water, 2 mL of 10 N HCl and 4 mL of formaldehyde (37%, w/w) in a 250 mL flat-bottomed flask and then heated to reflux for 35 min from boiling point, as detailed in da Silva-Araujo et al. (2021). The precipitate formed was filtered through a sintered glass funnel with porosity 2 and dried at 103 ± 3 °C in a circulating air oven until reaching a constant mass. The SI (%) was calculated by dividing the dry mass of the tannin-formaldehyde precipitate by the dry mass of solids of the extract, multiplied by 100. The condensed tannin yield was calculated by multiplying the total solid yield of the extract by the Stiasny index (da Silva Araujo et al., 2021).

2.6. Analysis of bark minerals

A sample of approximately 40 g of bark, with a particle size of 40-60 mesh, was used for analysis of the mineral constituents. The macronutrients N, P, K, Ca, Mg, and S and micronutrients Mn, Zn, B, Cu and Fe were quantified with an optical emission spectrometer with inductively coupled plasma (ICP–OES, Spectro Analytical Instruments, Kleve, Schleswig-Holstein, Germany).

3. Results and Discussion

3.1 Anatomical structure of the bark

The external anatomical structure of the barks is depicted in Fig. 2 showing the rhytidome and periderm development for the five species, and the features of rhytidome, phellem and phelloderm are summarized in Table 1.

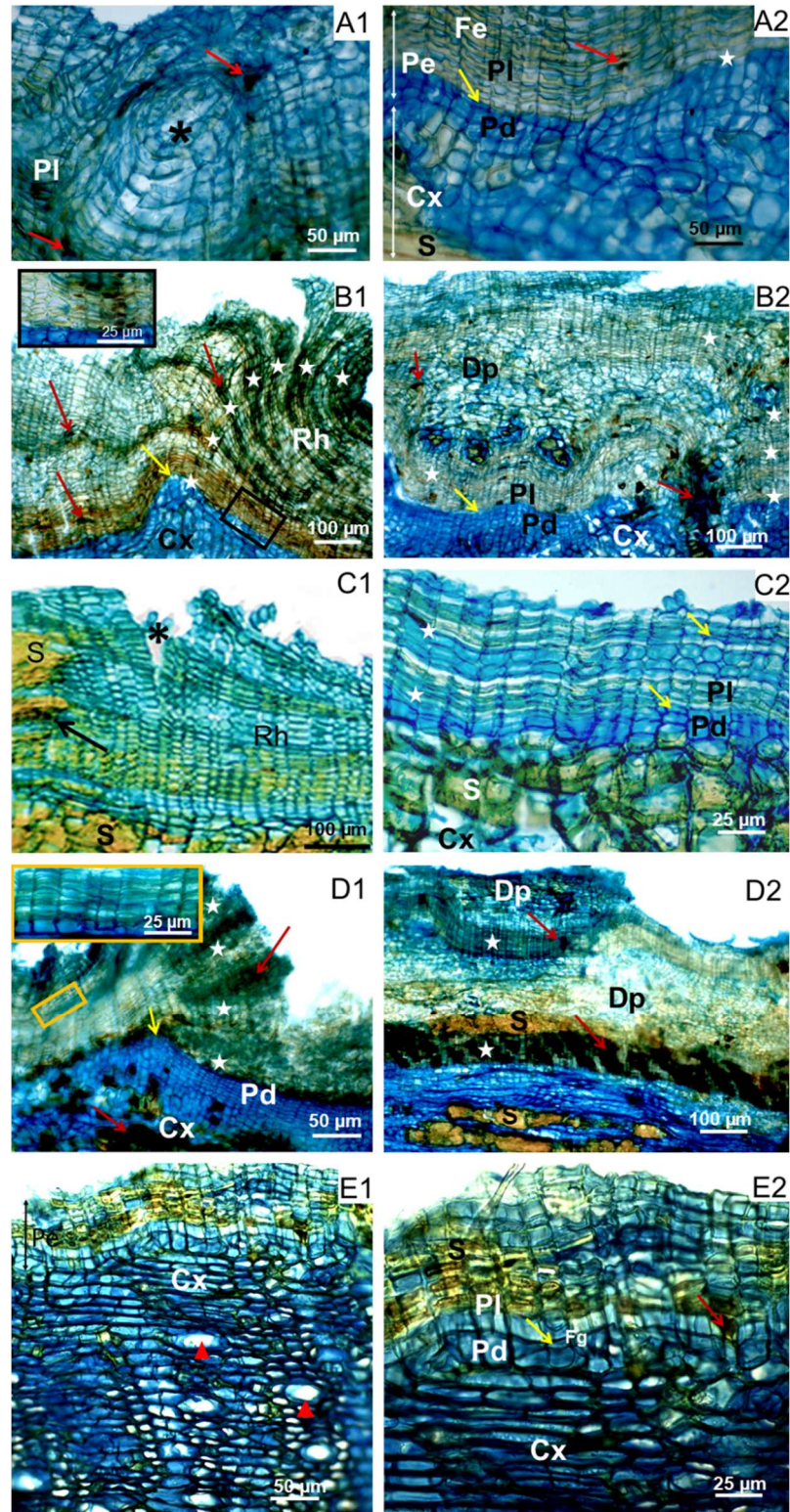


Fig. 2. Periderms of Amazonian species seen in cross-section. (A1-2) *Byrsonima spicata*, (B1-2) *Croton matourensis*, (C1-2) *Myrcia splendens*, (D1-2) *Tapirira guianensis* and (E1-2) *Vismia guianensis*; Phellem [Pl], Phelloids [Fe], Phelloderm [Pd], Phellogen [Fg, yellow arrow], Periderms [Pe, star],

Cortex [Cx], Rhytidome [Rh], Sclereides [S], Dead phloem [Dp], Cells with content [standard and red arrow], Lenticels [* asterisk] and Secretory cells [red triangle].

The rhytidome is in all the species characterized by semicontinuous layers of phellem and phelloderm originating from the phellogen, which appeared as a thin layer of radially flattened rectangular cells (Fig. 2A-E). *Croton matourensis* and *Tapirira guianensis* were found to have a substantial rhytidome with several well developed sequential periderms separated by dead phloem layers forming a concentric rhytidome pattern (Fig. 2B1 and 2; D1 and 2).

Table 1. Microscopic characteristics of the bark of five Amazonian species.

Anatomical description	<i>B. spicata</i>	<i>C. matourensis</i>	<i>M. splendens</i>	<i>T. guianensis</i>	<i>V. guianensis</i>
Rhytidome:	Present	Present	Present	Present	Present
Periderm	1-2 periderms	2-7 periderms	2-3 periderms	3-4 periderms	2-3 periderms
Dead phloem	Absent	Present	Absent	Present	Absent
Disposition/arrangement of the periderms	- (Fig. 2 A1 and 2).	Concentric (Fig. 2B1 and 2).	- (Fig. 2C1 and 2).	Concentric (Fig. 2D1 and 2).	- (Fig. 2E1 and 2).
Phellem (Pl):	Square to rectangular shaped cells. Cells with U-shaped wall thickenings (Fig. 2A2).	Rectangular to oval-shaped cells. Uniformly thickened cell walls (Fig. 2B1).	Rectangular to oval-shaped cells. Uniformly thickened cell walls (Fig. 2C2).	Cells oval in shape. Cell walls uniformly thin (Fig. 2D1).	Square to rectangular shaped cells. Thin cell walls, sometimes thick and lignified (Fig. 2E1).
Types of cells					
Phelloderm (Pd):	Square to rectangular shaped cells (Fig. 2A2). Thick (3–4 cell layers).	Rectangular to oval-shaped cells (Fig. 2B1). Thin (2–3 cell layers).	Oval to round-shaped cells (Fig. 2C2). Thin (2–3 cell layers).	Rectangular to oval-shaped cells (Fig. 2D1). Thick (3–5 cell layers).	Square to rectangular shaped cells (Fig. 2E1). Thin (1–2 cell layers).
Types of cells and Thickness					
Sieve-tube elements:	In small groups (Fig. 5D)	Solitary (Fig. 3G)	Multiple in radial rows (Fig. 6A-B)	In tangential bands (Fig. 4B-C)	Multiple in radial rows (Fig. 7D)
Grouping and distribution in the conducting phloem.					

Length (L) and Diameter (D) in μm	L= 640.0 \pm 0.04 D= 24.4 \pm 1.0	L= 644.9 \pm 0.05 D= 23.0 \pm 1.4	L= 526.7 \pm 25 D= 19.1 \pm 1.7	L= 605.3 \pm 0.02 D= 20.2 \pm 0.8	L= 576.2 \pm 0.04 D= 20.0 \pm 2.9
Companion cells: Quantity	Two companion cells on opposite sides of the sieve-tube element (Fig. 5D).	One companion cell per sieve-tube element (Fig. 3G).	One companion cell per sieve-tube element (Fig. 6B).	Two companion cells on opposite sides of the sieve-tube element (Fig. 4C).	Two companion cells on opposite sides of the sieve-tube element (Fig. 7D).
Axial parenchyma: Distribution on the phloem	Diffuse and diffuse-in-aggregates discontinuous (Fig. 5A-D).	Predominantly diffuse and solitary in the phloem (Fig. 3G).	Continuous radial bands, sometimes expanded, in lateral alternance with sieve-tube elements (Fig. 6B).	Constitutes the ground tissue (Fig. 4B-C).	Continuous radial bands, in lateral alternance with sieve-tube elements (Fig. 7D).
Fibres: Length (L) and Thickness (T) in μm	L= 1,877.4 \pm 0.2 T= 21.4 \pm 3.5	L= 5,644.6 \pm 0.3 T= 9.9 \pm 2.1	L= 1,126.8 \pm 4 T= 7.1 \pm 0.8	L= 1,437.8 \pm 0.1 T=14.7 \pm 1.5	L= 1,208.1 \pm 0.04 T=14.3 \pm 1.2
Rays: Wide of cells	rays 2 to 4 cells wide (Fig. 5C).	1- 3 cells of wide (Fig. 3H).	1 - 3 cells of wide (Fig. 6D).	2 - 4 cells of wide (Fig. 4E).	1 - 3 cells of wide (Fig. 7F).

Legend: (-) absent.

The phellem showed the typical radial arrangement of the cells originating from the phellogen and a compact arrangement without intercellular voids. The phellem cells were often thick-walled, with contents in the lumen (Fig. 2 A-E), sometimes in the process of sclerification or with alternating clusters of sclereids (Fig. 2 A2, C1 and E2). The phellem was partially composed of phelloid cells; that is, cells that are not suberized and that may have thick walls that can differentiate into sclereids as common in some species (Esau, 1974). The phelloderms were predominantly thin, with 1-3 layers of thin-walled cells, with a shape that varied among the species. The overall characteristics of the periderms are in line with descriptions made for other species e.g *Quercus suber* (Graça and Pereira, 2004), *Quercus cerris* (Sen et al., 2011).

Lenticels lacking setation (homogeneous) were observed in *Byrsonima spicata* (Fig. 2A), and stratified (heterogeneous) lenticels were observed in *Myrcia splendens* (Fig. 2C). Lenticels are regions that have filling lenticular tissues that, in contrast to the phellem, have a loose arrangement of cells with intercellular spaces, allowing air to enter the tissue and chemically are not suberized (Apezatto-da-Glória and Carmello-Guerreiro, 2006).

Dead phloem was observed between the sequential periderms of *C. matourensis* and *T. guianensis* (Figs. 2B2 and D2). Below the innermost periderm of *B. spicata*, *M. splendens* and *T. guianensis*, clusters of scattered sclereids were observed to alternate with cortical cells, which made for the transition to the phloem (Figs. 2A, C and D).

Figures 3 to 7 show microscopic sections of phloem in transverse, radial and tangential sections as well as dissociated elements for each of the five species, and Table 1 includes their qualitative and quantitative features of sieve tube elements, companion cells, axial parenchyma, fibres, and rays.

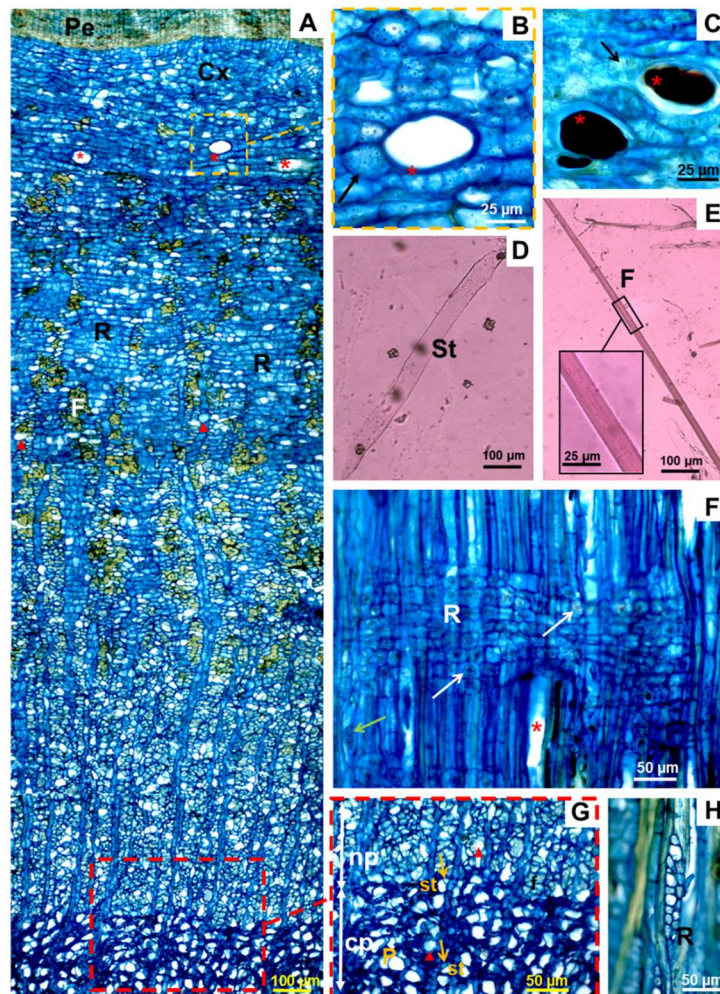


Fig. 3. Bark sections of *Croton matourensis*. (A) Extension of the transverse plane, showing periderms [Pe], cortex [Cx], ray [R], fibres [F], conductive and nonconductive phloem [in yellow delimited zone], ray dilation towards the periderm and secretory cells [red triangle] and laticifer tubes [* , zone delimited

in orange]; (B, C) delimited zone in the cortex, showing laticifer tubes with and without excretory contents [*] and crystalline sand [arrow]; (D) tube element [St]; (E) fibres [F], demarcated zone showing the cell wall; (F) radial plane, arrow pointing to drusen crystals in the radius, crystalline sand [green arrow] and axial aspect of the laticiferous tubes [*]; (G) tube element [St], fibres [F], axial parenchyma [P], conductive [cp] and nonconductive [np] phloem, arrow showing companion cells and secretory cells [red triangle]; (H) tangential plane showing the radius [R].

The phloem includes the inner portion adjacent to the vascular cambium, called conductive phloem, and the outer nonconductive phloem. The transition between the two phloem types was abrupt in *C. matourensis* (Fig. 3A) and *T. guianensis* (Fig. 4A) and gradual in the other species (Figs. 6A and 7A). In the conducting phloem, the sieve tube elements were turgid and were accompanied by small companion cells. Among the species, the average values of the tangential diameter of the sieve tube elements ranged from 19.1 to 24.4 μm , and the average length from 526.7 to 644.9 μm (Table 1).

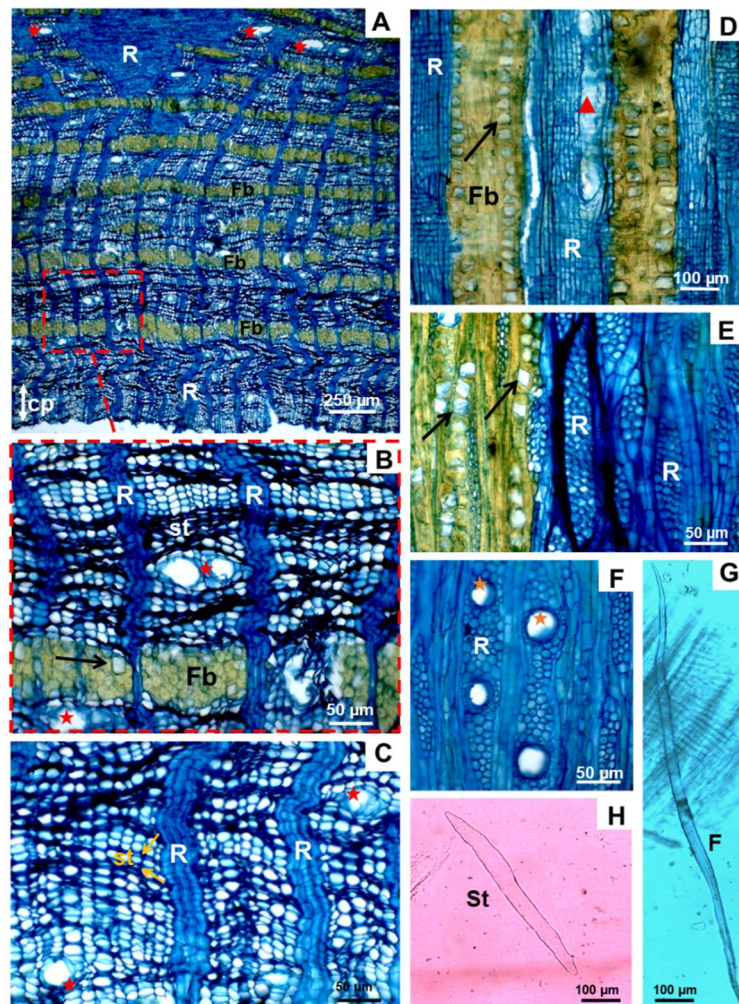


Fig. 4. Anatomical aspects of *Tapirira guianensis* bark. (A) Extension of the transverse plane, showing fibre bands [Fb], conductive phloem [cp], wavy and dilated rays in the shape of a wedge due to anticlinal divisions and cell expansion [R], resin channels [red star] and delimited zones: (B) Nonconductive phloem, showing fully collapsed tube element [st], alternating with noncollapsed axial parenchyma cells, crystals [arrow] in bands adjacent to fibres [Fb] and resin channels [red star]; (C) Conductive phloem with tube element [st] together with companion cells [orange arrow]; (D) Radial plane, arrow

pointing to the prismatic crystals and axial aspect of the tannery tube [triangle]; (E) Tangential plane showing the radius [R] and crystals [arrow] (F) Tangential plane with radial channels [orange star]; (G) fibres [F]; (H) tube element [st].

The rays in the cross section were wide and dilated in a wedge shape towards the periderm. In *T. guianensis*, the rays were intensely dilated and wavy (Fig. 4A-C). The tree species had predominantly heterogeneous rays, were multiseriate and were not storied when observed in longitudinal planes (Table 1).

The fibres had an average length in the range of 1,172.6 to 5,644.6 μm among the species, with an average wall thickness of 7.1 to 21.4 μm (Table 1). The bark of *B. spicata* and *T. guianensis* were very fibrous, and agglomerates and broad bands of fibres were observed along the phloem (Figs. 4A and 5A).

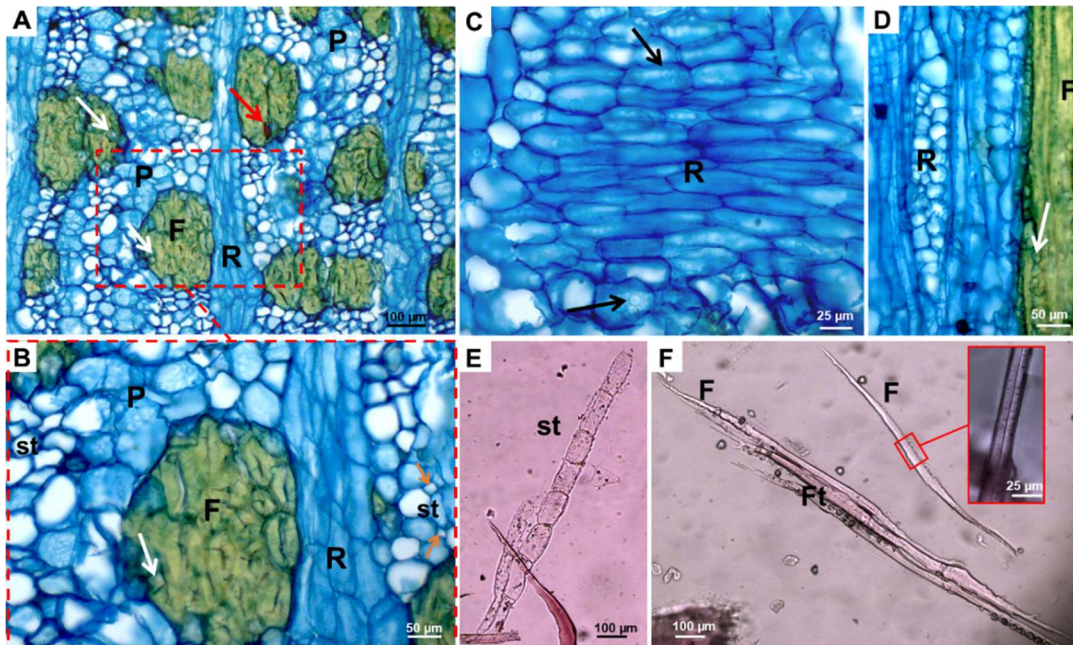


Fig. 5. Anatomical aspects of the *Byrsonima spicata* bark. (A) Conductive phloem with prismatic crystals [arrow] and contents [red arrow] adhered in sclereid-fibre clusters, and demarcated zone enlarged in detail: (B) tube element [st] with companion cells [orange arrow], crystals [arrow] and axial parenchyma [P] and radius [R]; (C) radial longitudinal section showing ray cells [R] and occurrence of crystalline sand [arrow]; (D) ray cells in tangential section and crystals lined in fibrous zone [arrow]; (E) tube element [St]; (F) [F] fibres with enlarged zone showing the cell wall and sclereid fibres [Ft].

Sclereids were observed in all the species, and especially in *M. splendens*, where the astrosclereid type was found (Fig. 6H). Mineral inclusions were observed in all the species. In *M. splendens* and *V. guianensis*, prismatic calcium oxalate crystals occurred in series in the axial parenchyma cells (Figs. 6E and 7E-F), while in *T. guianensis* and *B. spicata* the same crystals occurred mainly in rows adjacent to the fibres (Figs. 4D-E and 5C-D). Crystals of the crystalline sand druse-type were observed in the parenchyma cells (Figs. 3B and F), and also in *B. spicata* and *V. guianensis* (Figs. 5C and 7E).

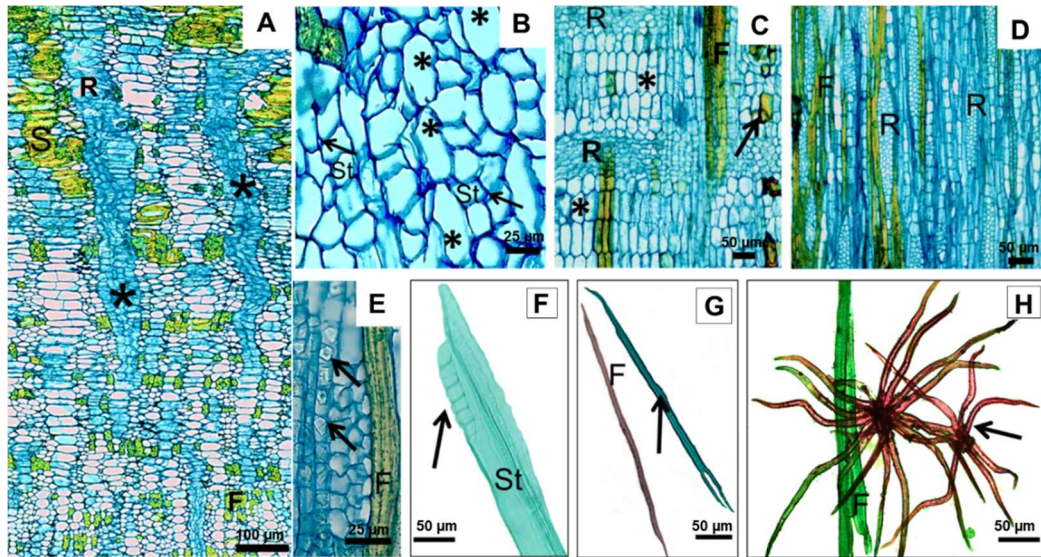


Fig. 6. Anatomical appearance of the bark of *Myrcia splendens*. (A) Wedge-shaped ray dilatation tissue [*], ray [R] and sclereids [S]; (B) Conductive phloem, with expanded parenchyma cells [*] and arrow pointing to the companion cells of the tube element; (C) Longitudinal radial section showing axial parenchyma cells [*], fibres [F], radius [R] and cells with contents [arrow]; (D, E) Longitudinal tangential section showing radius [R] and crystals in the cells axial parenchyma [arrow]; (F) Tube element [St] with scalariform sieve plates [arrow]; (G) Fibres [F] and sclereid fibres [arrow]; (H) Fibres [F] and astrosclereids [arrow].

Secretory structures were observed in *C. matourensis*, *T. guianensis* and *V. guianensis*. In *C. matourensis*, in the conducting and nonconductive phloem there were secretory cells, while in the cortex laticiferous tubes with visible content were observed (Figs. 3A-C). In *T. guianensis*, secretory cells occurred throughout the phloem and cortex, and the resin canals had axial and radial development, and were surrounded by epithelial cells and tanniferous tubes (Figs. 4A-F). In *V. guianensis*, secretory cells were observed throughout the entire tissue, and secretory channels containing exudates were arranged to form a uniseriate tangential cord in the cortex region and a biseriata cord in the phloem (Figs. 7A-C). The bark of recently handled *C. matourensis* and *V. guianensis* exuded a pleasant odour and a sticky reddish and orangish substance, respectively.

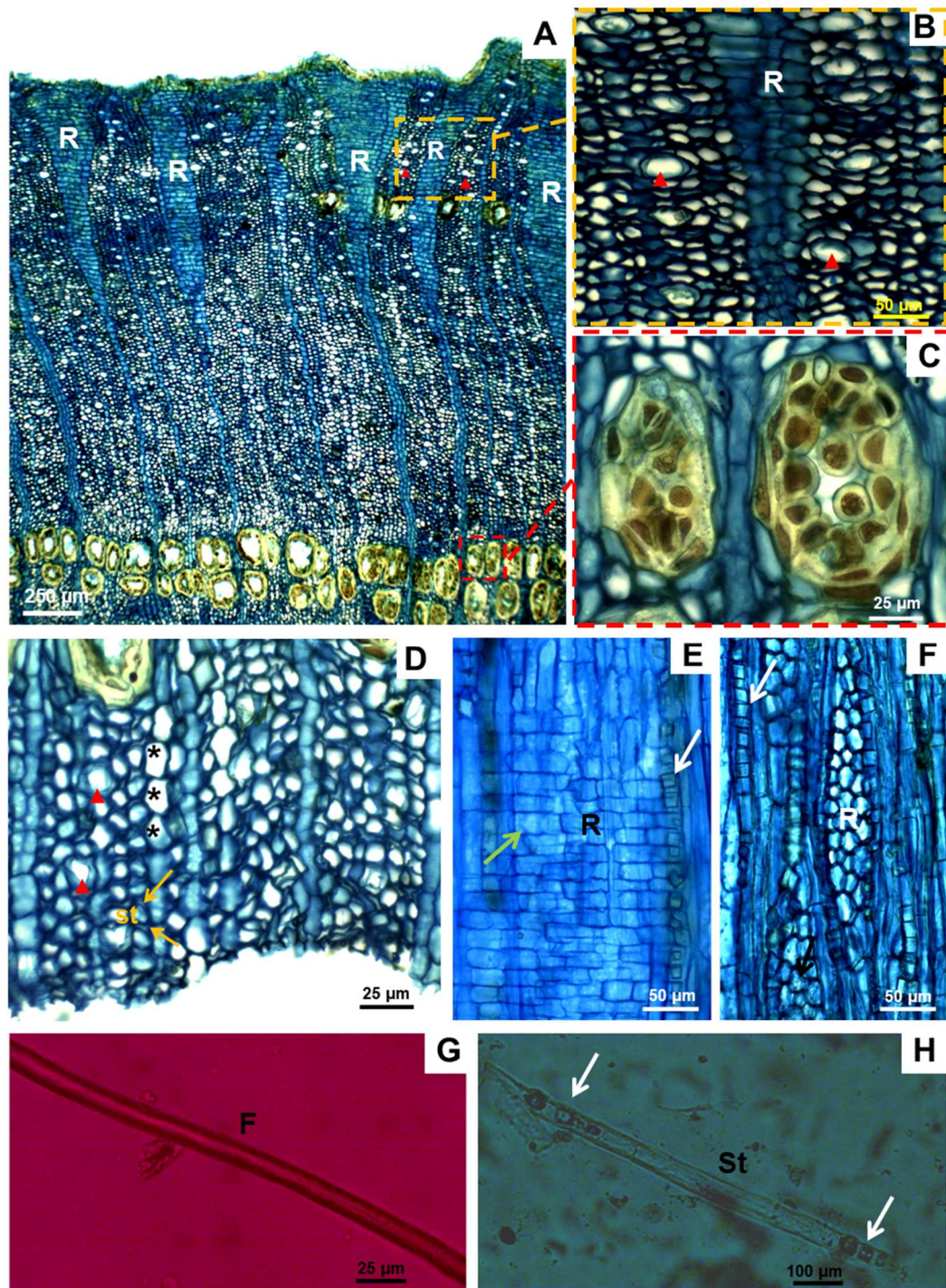


Fig. 7. Anatomical aspect of the bark of *Vismia guianensis*. (A) Extension of the transverse plane, showing wedge-shaped ray dilatation tissue [R] and tangential cord formed by secretory channels in demarcated areas: (B) secretory cells [red triangle] and (C) secretory channels containing exudates; (D) conductive phloem, with expanded parenchyma cells [*], arrow pointing to companion cells of the tube element [st] and secretory cells [red triangle]; (E) radial longitudinal section showing cells of radius [R], with the occurrence of crystalline sand [green arrow] and prismatic crystals in rows [arrow]; (F) tangential longitudinal section, showing radius [R] and crystals in the axial parenchyma cells [arrow]; (G) fibres [F]; (H) tube element [St, arrow].

3.2 Histochemistry

The histochemical analysis indicated the presence of phenolic compounds and lipids in the periderms and phloem of the bark of all the species (Table 2). Alkaloids were detected only in the periderm of *M. splendens* and *V. guianensis*, and starch was detected especially in parenchyma cells of the phloem and cortex of *C. matourensis* and *V. guianensis*.

Table 2. Histochemical tests on the bark of *Byrsonima spicata* (*Bs*), *Croton matourensis* (*Cm*), *Myrcia splendens* (*Ms*), *Tapirira guianensis* (*Tg*) and *Vismia guianensis* (*Vg*).

Test	Tissues	Species				
		<i>Bs</i>	<i>Cm</i>	<i>Ms</i>	<i>Tg</i>	<i>Vg</i>
Phenolic compounds	R	++	++	++	++	++
	Ph	+	+	+	+	+
Alkaloids	R	Nc	Nc	+	-	+
	Ph	Nc	Nc	-	-	-
Starch	R	-	-	Nc	-	-
	Ph	-	++	-	-	++
Lipids	R	+	+	+	+	+
	Ph	+	+	+	+	+

Legend: R = Rhytidome; Ph = Phloem. Reaction intensity: (+) present; (++) intensely present; (Nc) inconclusive and (-) absent.

Phenolic compounds stood out in their expressive presence in these barks. The class of phenolic compounds includes flavonoids, phenolic acids and tannins, which are synthesized in plant secondary metabolism, mainly to protect against biotic and abiotic factors that may hinder plant development (Sharma et al., 2019). Phenolics are present in most barks as well as in other biomass e.g. in nut shells or seeds, and have been often researched for their antioxidant, bioactive and chemical functional properties that suggest applications as natural additives in the pharmaceutical, cosmetic and food industries or for production of adhesives (Castro et al., 2018; Sillero et al., 2019).

The results obtained by the anatomical and histochemical observations showed that the phenolic compounds were predominantly concentrated in the cells of the periderm, as illustrated in Fig. 8. This has interesting practical implications when the goal is a contribution to the sustainable utilization and management of trees because the periderm or periderms are the outermost tissue of the bark and have rapid tissue recovery there by facilitating material collection and extraction of potential high-value chemicals.

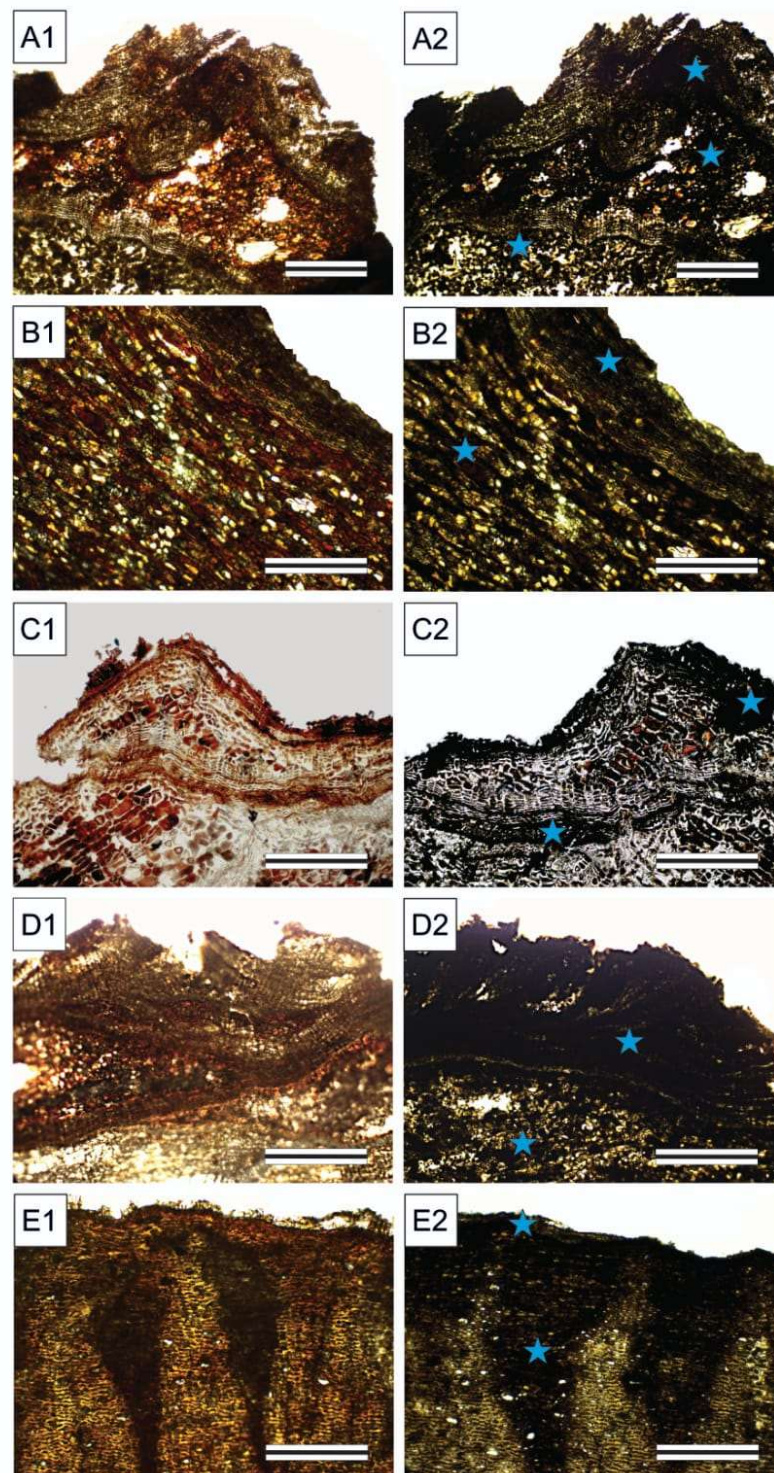


Fig. 8. Histochemical tests for the detection of phenolic compounds in the barks. (A1 and A2) *Byrsonima spicata*; (B1 and B2) *Croton matourensis*; (C1 and C2) *Myrcia splendens* (C1 and C2); (D1 and D2) *Tapirira guianensis*; (E1 and E2) *Vismia guianensis*. A1-E1[Control], A2-E2 [Ferric chloride test], Stars [examples of sites with positive reaction]. Scales: 800 μm (A1 and A2), 400 μm (B1-E2). Magnification: 4x (A1 and A2), 10x (B1-E2).

3.3 Chemical composition of the bark

The summative chemical composition of the barks is presented in Table 3. These five barks stand out by their high content in extractives that ranged from 29.4 to 46.2% in *C. matourensis* and *M. splendens* respectively. The chemical composition of extractives showed a small amount of lipophilic compounds from minute contents in the barks of *B. spicata* and *M. splendens* to moderate contents in *C. matourensis* and *V. guianensis* (8.5 and 8.2% respectively). For all the species, the largest fraction of the bark extractives was of polar compounds soluble in ethanol and water, which together corresponded to 46.1% in *M. splendens*, 38.1% in *B. spicata*, 30.0% in *V. guianensis*, 28.0% in *T. guianensis* and 20.9% in *C. matourensis*. The high phenolic content was also shown by the histochemical analysis where the ferric chloride staining revealed conspicuous dark colouring (Fig.8).

Table 3. Summary chemical composition (% of bark dry mass) of Amazonian species.

Compounds (%)	<i>B. spicata</i>	<i>C. matourensis</i>	<i>M. splendens</i>	<i>T. guianensis</i>	<i>V. guianensis</i>
Total extractives	38.6 ± 0.7	29.3 ± 2.9	46.2 ± 1.1	30.2 ± 4.1	38.2 ± 0.5
Dichloromethane	0.6 ± 0.2	8.5 ± 0.3	0.1 ± 0.6	2.2 ± 0.7	8.2 ± 0.6
Ethanol	23.6 ± 0.1	10.5 ± 1.3	41.7 ± 1.3	19.6 ± 1.3	18.3 ± 3.6
Water	14.5 ± 0.3	10.4 ± 1.5	4.4 ± 1.0	8.4 ± 2.6	11.7 ± 2.6
Suberin	0.4 ± 0.01	1.7 ± 0.3	1.7 ± 0.01	3.4 ± 0.2	3.2 ± 0.3
Total lignin	33.4 ± 0.4	29.0 ± 2.6	23.6 ± 0.8	32.5 ± 0.6	19.0 ± 0.2
Klason lignin	31.5 ± 0.4	26.5 ± 2.1	21.1 ± 0.8	29.8 ± 0.5	15.4 ± 0.8
Soluble lignin	1.9 ± 0.01	2.5 ± 0.02	2.5 ± 0.01	2.7 ± 0.2	3.6 ± 0.5
Ash	2.2 ± 0.04	3.8 ± 0.002	1.8 ± 0.1	4.9 ± 0.1	6.0 ± 0.02
Polysaccharides ^a	25.4	36.2	26.7	29.0	33.6

^a determined by difference. Values are presented as the population mean ± standard deviation.

Polar extractives generally prevail in barks and are represented mainly by phenolic compounds, including polyphenols such as tannins. In this study, the barks of all the species had higher or similar polar extractives content compared to that of other Amazonian species, such as *Goupia glabra* (21.2%; Carmo et al., 2016a), *Copaifera langsdorffii* (19.2%; Carmo et al., 2016b), *Albizia niopoides* (22.2%; Carmo et al., 2016c), *Astronium lecointei* (16.1%; Mota et al., 2021a), *Tachigali guianensis* (16.5%) and *T. glauca* (14.2%; Mota et al., 2021b).

Suberin content was overall low (Table 3), with lower content in *B. spicata* (0.4%) and higher content in *T. guianensis* (3.4%) and *V. guianensis* (3.2%). These findings clearly accord with the anatomical observations showing thin periderms and phellem (Fig. 2) often with the presence of phelloid cells (Fig. 2A2) and with lignified walls (Table 1). In fact suberin is a cell wall structural component that is specific to the phellem (cork) cells and appears with high content in cork-rich barks (Leite and Pereira, 2017). The paradigm of a cork species is *Quercus*

suber, from which the commercial cork is obtained and processed into world known cork products (Pereira 2007) but a few species from the Brazilian cerrado were shown to have thick cork layers e.g. *Plathymenia reticulata* (Mota et al., 2016) and *Agonandra brasiliensis* (Silva et al., 2021).

The total lignin content ranged from 19.0 to 33.4% (Table 3). This chemical component confers rigidity to the cellular elements, being present in bark mainly in the walls of fibres and sclereids. This explains the greater presence of lignin in the bark of *B. spicata* (33.4%) which presented a structural arrangement formed by several clusters of sclerenchyma cells (Fig. 5A) and phelloid cells in the periderm (Fig. 2A2). With the second highest lignin content, *T. guianensis* (32.5%) has broad fibre bands along the phloem (Fig. 4A).

Polysaccharide content, estimated by difference from the total summative composition, ranged from 25.4% in *B. spicata* to the highest value in *C. matourensis* (36.2%), as shown in Table 3. Polysaccharides are present in barks in much lower content than in wood, with the highest values usually associated to fibre-rich barks, such as in *Eucalyptus globulus* (Neiva et al. 2018) to *E. urophylla* hybrids (Sartori et al 2022).

3.4. Condensed tannins

The yields obtained for the extraction of condensed tannins from the bark of these five Amazonian species are shown in Fig. 9. The tannin yield ranged from 10.4 to 29.9%, with the highest values obtained from the bark of *M. splendens* (29.9%), *B. spicata* (19.1%) and *T. guianensis* (14.2%). Condensed tannins and their flavonoid precursors are widely distributed in nature but are particularly present in high concentrations in the wood and bark of several tree species (Pizzi, 2008, 2021).

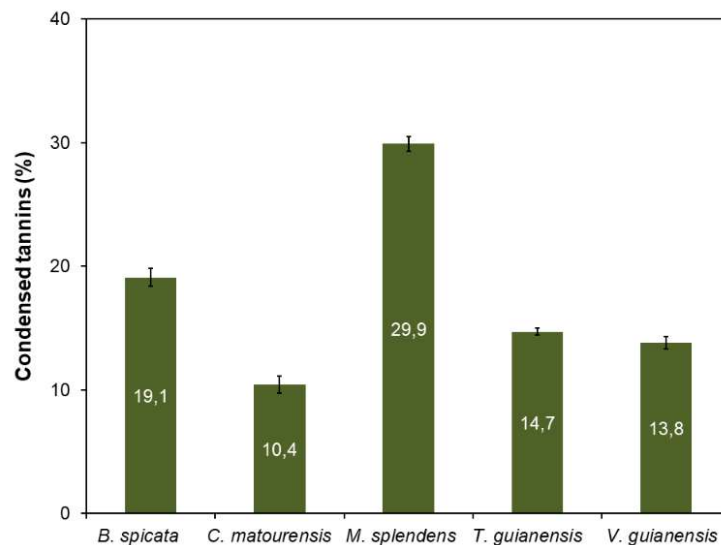


Fig. 9. Yield of condensed tannins in the bark of Amazonian species.

M. splendens stood out as a potential source for tannin extraction, and its yields were higher than those extracted by a sodium sulfite solution from the bark of, *Anadenanthera colubrina* (19.2%), a species abundant in the northeast region of Brazil, and that is traditionally used in leather tanning (Paes et al., 2013). The content of condensed tannins in *M. splendens* was also close to that of the bark of red cumate, *Myrcia eximia* (32.6%), a species from Amazonia that is currently recognized as an important producer of tannins (Da Silva Araujo et al., 2021). *Myrcia splendens* had the same tannin content as black acacia, *Acacia mearnsii* (30.0%), a species of Australian origin cultivated in southern Brazil for commercial extraction of tannins for various industrial purposes (Mangrich et al., 2014).

3.5. Inorganic components of the bark

The average ash fractions in the barks ranged from 1.8 to 6.0%, corresponding respectively to *M. splendens* and *T. guianensis* (Table 3). Among the major mineral constituents, calcium occurred in the highest concentration in the bark of *T. guianensis* (20.6 g kg⁻¹ of bark), representing 61.9% of the total amount of minerals quantified in the bark, followed by *V. guianensis* (60%), *B. spicata* (45%) and *C. matourensis* (40%), as shown in Table 4. The high calcium content in most of the species was observed in the form of crystals adjacent to the fibres (Figs. 4D-E) and cells of parenchyma (Fig. 7E). In the bark of *M. splendens*, nitrogen (5.6 g kg⁻¹ of bark) prevailed, accounting for 46.9% of the total quantified minerals, followed by calcium (24.3%) and potassium (15.1%).

Table 4. Inorganic components (mg kg⁻¹ of bark) in the bark of Amazonian species.

Minerals (%)	<i>B. spicata</i>	<i>C. matourensis</i>	<i>M. splendens</i>	<i>T. guianensis</i>	<i>V. guianensis</i>
Nitrogen (N)	3,600.0	4,200.0	5,600.0	5,700.0	5,700.0
Calcium (Ca)	8,100.0	13,300.0	2,900.0	20,600.0	19,700.0
Potassium (K)	4,100.0	4,200.0	1,800.0	4,100.0	3,900.0
Magnesium (Mg)	1,400.0	5,600.0	800.0	1,200.0	1,000.0
Sulfur (S)	400.0	5,200.0	600.0	1,100.0	2,000.0
Phosphor (P)	300.0	300.0	100.0	400.0	200.0
Iron (Fe)	80.4	269.6	89.0	104.0	242.9
Manganese (Mn)	17.2	161.2	46.5	86.0	57.2
Boron (B)	3.0	8.8	5.9	6.9	13.7
Copper (Cu)	3.2	3.4	3.9	4.2	6.7
Zinc (Zn)	4.8	12.5	3.1	4.2	34.2
Total	18,008.6	33,255.5	11,948.4	33,306.3	32,853.8

The micronutrients with the highest contents were iron (80.4 to 269.6 mg kg⁻¹ of bark) and manganese (17.2 to 161.2 mg kg⁻¹ of bark) (Table 4). Calcium is usually a major inorganic component of barks including in Amazonian species. For instance, Araujo et al (2020) reported

high contents of Ca (2.9 g kg⁻¹ of bark), N (2.7 g kg⁻¹ of bark), Fe (111.5 mg kg⁻¹ of bark) and Mn (43.5 mg kg⁻¹ of bark) for the bark of the Amazonian *M. eximia*. The bark of the *Myracrodruon urundeuva*, occurring in the Brazilian cerrado and caatinga biome, also contains mostly calcium, potassium, nitrogen, iron and manganese (Sousa et al., 2022).

The bark samples of the studied species were found to be an important source of minerals, especially calcium, nitrogen, potassium and magnesium, which belong to the class of macronutrients with structural functions in living organisms, and also a source of the micronutrients iron and manganese, which are essential in smaller amounts because they have a regulatory function.

3.6 Potential uses of barks

The characterization of the barks of these five Amazonian tree species in terms of chemical composition and anatomical features is the starting point to delineate their valorization pathways. One first point is the high content in polar extractives (Table 3) that therefore suggests a preliminary extraction step to obtain potentially valuable phenolic and polyphenolic compounds with chemical functionalities and bioactivities. One chemical class with already firmly established and commercial applications are condensed tannins and their flavonoid precursors that are widely distributed in nature and particularly present in high concentrations in the wood and bark of several tree species (Pizzi, 2008, 2021). These phenolic compounds are considered green raw materials in several fields of application, mainly used in leather tanning, in flocculants for water treatment and in the production of adhesives for wood gluing (de Hoyos-Martínez et al., 2019; Shirmohammadli et al., 2018). For instance, the tannins of black acacia (*Acacia mearnsii*) are commercially extracted and chemically modified for specific uses e.g. in leather tanning, water supply and industrial effluent treatment, mud conditioners for drilling oil wells, suspension of agrochemicals and wood adhesives (Mangrich et al., 2014).

Although the content in lipophilic compounds was in general low, for the two species *C. matourensis* and *V. guianensis* it amounted to over 6% which allows to be further considered for extraction if valuable compounds are present e.g. with pharmacological or nutraceutical properties. Certainly, further studies are needed to characterise the composition of these extracts.

After extraction, the studied barks are characterized by low suberin, high lignin and moderate polysaccharides contents (Table 3) and the options may consider either a deconstruction of the cell wall matrix or its full use. Given its low content, suberin will not be the target, in spite of its interesting chemical and potential bioactive properties (Pereira 2007;

Correia et al., 2019). A similar reasoning can be made for cellulose and hemicelluloses, knowing that other biomass resources are much richer in polysaccharides. Lignin is quantitatively more interesting, and its depolymerization has potential for high value-added monomers recovery, such as guaiacol, ferulic acid, vanillin, vanillic acid, coumaric acid and syringic acid (Nguyen et al., 2021).

However, a thermochemical pathway for the extracted barks seems more suitable by considering either pyrolysis or biochar production pathways. A recent report on the valorization of barks within a biorefinery framework proposes extraction and pyrolysis, as well as biochar conversions (Sen et al. 2023, 2021).

The high levels of mineral elements (Table 4) suggest that the bark of these species is a good source of nutrients that can be useful as plant substrates (Mota et al., 2021a). In a biorefinery context, after the extraction of chemical compounds with higher added value, the residual biomass may also serve as a fertilizer, therefore making the use of natural resources more efficient and sustainable.

4. Conclusion

This study presents the anatomical and chemical characterization of the bark of five species occurring in the Brazilian Amazon forest as the starting point to delineate their valorization pathways: *Byrsonima spicata*, *Croton matourensis*, *Myrcia splendens*, *Tapirira guianensis* and *Vismia guianensis*. The anatomical structure showed the formation of a rhytidome with successive layers of periderms with small phellem development, thereby leading to reduced contents in suberin.

The barks of the five species showed a significant presence of polar extractives, with particular expression in *M. splendens* (46.1%) and *B. spicata* (38.1%). Condensed tannins could be obtained in high yields, particularly from *M. splendens* and *B. spicata* where they are located in the outer portion of the bark. The bark of these species showed high levels of mineral elements with the barks of *T. guianensis*, *V. guianensis* and *C. matourensis* standing out as rich sources of calcium.

The bark composition suggests a valorization of their high content in polar solubles by extraction to obtain potentially valuable phenolic and polyphenolic compounds with chemical functionalities and bioactivities, including condensed tannins, namely from *B. spicata* and *M. splendens*. After extraction, the lignin-rich solid residue is suitable for a thermochemical valorization, namely by biochar production, while the high nutrient levels make soil amendment

an interesting application. A sustainable bark removal and valorization may therefore generate local income and contribute to the conservation of these Amazonian species.

Funding This study was funded by the Brazilian Fund for Biodiversity (FUNBIO) in partnership with the Institute of Humanity (HUMANIZE) through the so-called FUNBIO - Conserving the Future grants, edition 02/2019.

Acknowledgements We thank the Foundation for Research Support of the State of Minas Gerais - FAPEMIG, for the support and granting of a doctoral scholarship. To the National Council for Scientific and Technological Development - CNPq, and to the Federal Agency for Support and Evaluation of Graduate Studies (CAPES); Financing code 001], we are grateful for the supply of equipment. To the Graduate Program in Biomaterials Engineering, UFLA, we thank Mr. Zacarias Monteiro, a resident of the community of São João da Ponta, PA, for the knowledge shared. We also thank the employees of the IAN Herbarium of Embrapa Amazonia Oriental for the species identification.

References

Ajao, O., Benali, M., Faye, A., Li, H., Maillard, D., Ton-That, M.T., 2021. Multi-product biorefinery system for wood-barks valorization into tannins extracts, lignin-based polyurethane foam and cellulose-based composites: Techno-economic evaluation. *Industrial Crops and Products* 167, 113435. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113435>

Angyalossy, V., Pace, M.R., Evert, R.F., Marcati, C.R., Oskolski, A.A., Terrazas, T., Kotina, E., Lens, F., Mazzoni-Viveiros, S.C., Angeles, G., Machado, S.R., Crivellaro, A., Rao, K.S., Junikka, L., Nikolaeva, N., Baas, P., 2016. IAWA List of Microscopic Bark Features. *IAWA J* 37, 517–615. <https://doi.org/10.1163/22941932-20160151>

Araujo, E. da S., Mota, G. da S., Lorenço, M.S., Zidanes, U.L., Silva, L.R. da, Silva, E.P., Ferreira, V.R.F., Cardoso, M. das G., Mori, F.A., 2020. Characterisation and valorisation of the bark of *Myrcia eximia* DC. trees from the Amazon rainforest as a source of phenolic compounds. *Holzforschung* 74, 989–998. <https://doi.org/10.1515/hf-2019-0294>

Apezato-da-glória, Carmello-guerreiro, S. M. 2006. *Anatomia vegetal*. 2. ed. Viçosa: Ed. UFV.

Borrega, M., Kalliola, A., Määtänen, M., Borisova, A.S., Mikkelsen, A., Tamminen, T., 2022. Alkaline extraction of polyphenols for valorization of industrial spruce bark. *Bioresource Technology Reports* 19, 101129. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101129>

Brazilian Forestry Institute, 2022. Amazon Biome. <https://www.ibflorestas.org.br/bioma-amazonico> (Accessed 3 October 2022).

Carmo, Jair Figueiredo, Miranda, I., Quilhó, T., Carvalho, A.M., Carmo, F.H.D.J., Latorraca, J.V.D.F., Pereira, H., 2016a. Bark Characterisation of the Brazilian Hardwood *Goupia glabra* in Terms of Its Valorisation. *BioResources* 11, 4794–4807. <https://doi.org/10.15376/biores.11.2.4794-4807>

Carmo, Jair F., Miranda, I., Quilhó, T., Sousa, V.B., Cardoso, S., Carvalho, A.M., Carmo, F.H.D.J., Latorraca, J.V.F., Pereira, H., 2016b. *Copaifera langsdorffii* Bark as a Source of Chemicals: Structural and Chemical Characterization. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 36, 305–317. <https://doi.org/10.1080/02773813.2016.1140208>

- Carmo, Jair F., Miranda, I., Quilhó, T., Sousa, V.B., Carmo, F.H.D.J., Latorraca, J.V.F., Pereira, H., 2016c. Chemical and structural characterization of the bark of *Albizia niopoides* trees from the Amazon. *Wood Sci Technol* 50, 677–692. <https://doi.org/10.1007/s00226-016-0807-3>
- Caruzo, M.B.R., Secco, R.S., Medeiros, D., Riina, R., Torres, D.S.C., Santos, R.F.D., Pereira, A.P.N., Rossine, Y., Lima, L.R., Muniz Filho, E., Valduga, E. 2020. Croton in Flora do Brasil 2020. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. (<https://floradobrasil2020.jbrj.gov.br/FB22689>).
- Castro, A.C.C.M., Oda, F.B., Almeida-Cincotto, M.G.J., Davanço, M.G., Chiari-Andréo, B.G., Cicarelli, R.M.B., Peccinini, R.G., Zocolo, G.J., Ribeiro, P.R.V., Corrêa, M.A., Isaac, V.L.B., Santos, A.G., 2018. Green coffee seed residue: A sustainable source of antioxidant compounds. *Food Chemistry* 246, 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.10.153>
- da Silva Araujo, E., Lorenço, M.S., Zidanes, U.L., Sousa, T.B., da Silva Mota, G., de Nazaré de Oliveira Reis, V., Gomes da Silva, M., Mori, F.A., 2021. Quantification of the bark Myrcia eximia DC tannins from the Amazon rainforest and its application in the formulation of natural adhesives for wood. *Journal of Cleaner Production* 280, 124324. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124324>
- de Hoyos-Martínez, P.L., Merle, J., Labidi, J., Charrier – El Bouhtoury, F., 2019. Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production. *Journal of Cleaner Production* 206, 1138–1155. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.243>
- Esau, K. 1974. Anatomia das plantas com sementes. São Paulo: Ed Blucher.
- Fearnside, P., 2022. Destruição e Conservação da Floresta Amazônica.
- Francener, A. 2020. Byrsonima in Flora do Brasil 2020. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <https://floradobrasil2020.jbrj.gov.br/FB8833>. Acesso em: 04 jan. 2023
- Franklin, G.L. 1945. Preparation of thin sections of synthetic resins and wood-resin composites, and a new macerating method for wood. *Nature* 155:51.
- Gaur, G., Gänzle, M.G., 2023. Conversion of (poly)phenolic compounds in food fermentations by lactic acid bacteria: Novel insights into metabolic pathways and functional metabolites. *Current Research in Food Science* 6, 100448. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2023.100448>
- Graça, J., Pereira H., 2004. The periderm development in *Quercus suber*. *IAWA Journal*, 25 (3): 325-335.
- Johansen, D.A. Plant Microtechnique; McGraw-Hill: London, UK, 1940.
- Leite, C., Pereira, H. (2017). Cork-containing barks - A review. *Frontiers in Materials*, 3: 63.
- Mangrich, A.S., Doumer, M.E., Mallmann, A.S., Wolf, C.R., 2014. Green Chemistry in Water Treatment: Use of Coagulant Derived from *Acacia mearnsii* Tannin Extracts. *Revista Virtual de Química* 6. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140002>
- Mori, F.A., Mori, C.L.S.O., Mendes, L.M., Silva, J.R.M., Melo, V.M., 2003. Influence of sulfite and sodium hydroxide on the quantification in tannins of the bark of barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*). *Floresta e Ambiente* 10, 86-92.

Mota, G.S., Araujo, E.S., Lorenço, M., de Abreu, J.L.L., de O. Mori, C.L.S., Ferreira, C.A., Silva, M.G., Mori, F.A., Ferreira, G.C., 2021a. Bark of *Astronium lecointei* Ducke trees from the Amazon: chemical and structural characterization. *Eur. J. Wood Prod.* 79, 1087–1096. <https://doi.org/10.1007/s00107-021-01670-w>

Mota, G.S., Sartori, C.J., Ribeiro, A.O., Quilhó, T., Miranda, I., Ferreira, G.C., Mori, F.A., Pereira, H., 2021b. Bark characterization of *Tachigali guianensis* and *Tachigali glauca* from the Amazon under a valorization perspective. *BioRes* 16, 2953–2970. <https://doi.org/10.15376/biores.16.2.2953-2970>

Mota, G. S., Sartori, C., Ferreira, J., Miranda, I., Mori, F. A. and Pereira, H., 2016. Cellular structure and chemical composition of cork from *Plathymenia reticulata* occurring in the Brazilian Cerrado. *Industrial Crops and Products* 90: 65-75

Neiva D.M., Araújo S., Gominho J., Carneiro A.C., Pereira H., 2018. Potential of *Eucalyptus globulus* industrial bark as a biorefinery feedstock: chemical and fuel characterization. *Industrial Crops and Products*, 123: 262-270.

Nguyen, L.T., Phan, D.-P., Sarwar, A., Tran, M.H., Lee, O.K., Lee, E.Y., 2021. Valorization of industrial lignin to value-added chemicals by chemical depolymerization and biological conversion. *Industrial Crops and Products* 161, 113219. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113219>

Paes, J.B., Diniz, C.E.F., Lima, C.R.D., De, P., Bastos, M., 2013. Taninos condensados da casca de angico-vermelho (*Anadenanthera colubrina* var. cebil) extraídos com soluções de hidróxido e sulfito. *Revista Caatinga* 26.

Pearse, A.G.E., 1972. *Histochemistry: theoretical and applied*. Vol.2. 3^a ed. (The Williams & Wilkins Company: Baltimore).

Pereira, H., 1988. Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber*. *Wood Sci. Technol.* 22:211–218.

Pizzi, A., 2021. Tannins medical / pharmacological and related applications: A critical review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 22, 100481. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100481>

Pizzi, A., 2008. Tannins: Major Sources, Properties and Applications, in: *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier, pp. 179–199. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00008-9>

Quilhó, T., Pereira, H., Richter, H.G., 2000. Within-tree variation in phloem cell dimensions and proportions in *Eucalyptus globulus*. *IAWA J.* 21:31–40.

Santos, M.F., Amorim, B.S., Burton, G.P., Fernandes, T., Gaem, P.H., Lourenço, A.R.L., Lima, D.F., Rosa, P.O., Santos, L.L.D., Staggemeier, V.G., Vasconcelos, T.N.C., Lucas, E.J., 2020. *Myrcia* in *Flora do Brasil 2020*. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. (<https://floradobrasil2020.jbrj.gov.br/FB10759>).

Sartori, C.J., Mota, G.S., Mori, F.A., Miranda, I., Quilhó, T., Pereira, H., 2022. Bark characterization of a commercial *Eucalyptus urophylla* hybrid clone in view of its potential use as a biorefinery raw material. *Biomass Conv. Bioref.* 12, 1541–1553. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01199-7>

- Sen, A., Leite, C., Lima, L., Lopes, P., Pereira, H., 2016. Industrial valorization of *Quercus cerris* bark: Pilot scale fractionation. *Industrial Crops and Products*.92:42-49. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.07.044>
- Sen, A., Quilhó, T., Pereira, H., 2011. Bark anatomy of *Quercus cerris* L. var, *cerris* from Turkey. *Turkish Journal of Botany*, 35(1):45-55. *Products*, 92: 42-49.
- Sen, A.U., Pereira, H., 2021. State-of-the-art char production with a focus on bark feedstocks: Processes, design, and applications. *Processes*, 9(1): 87. <https://doi.org/10.3390/pr9010087>.
- Sharma, A., Shahzad, B., Rehman, A., Bhardwaj, R., Landi, M., Zheng, B., 2019. Response of Phenylpropanoid Pathway and the Role of Polyphenols in Plants under Abiotic Stress. *Molecules*. 24(13):2452. <https://doi.org/10.3390/molecules24132452>.
- Shirmohammadli, Y., Efhamisisi, D., Pizzi, A., 2018. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. *Industrial Crops and Products*, v. 126, p. 316–332.
- Sillero, L., Prado, R., Andrés, M.A., Labidi, J., 2019. Characterisation of bark of six species from mixed Atlantic forest. *Industrial Crops and Products* 137, 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.05.033>
- Silva E.P., da Silva Mota G., da Silva Araujo E., Sousa T.B., Ferreira C.A., Pereira H., Mori F.A., 2021. Chemical composition and cellular structure of cork from *Agonandra brasiliensis* from the Brazilian Cerrado. *European Journal of Wood Production*79: 1469–1478. <https://doi.org/10.1007/s00107-021-01721-2>
- Silva, M.L.A. e, Lucas, M.M.B.L., Pinto, L.M. dos R.B.P., 2022. STARTUPS DA FLORESTA, NEGÓCIOS DE IMPACTO E A SUSTENTABILIDADE NA AMAZÔNIA. *Informe GEPEC* 26, 30–49. <https://doi.org/10.48075/igepec.v26i2.28223>
- Silva-Luz, C.L.; Pirani, J.R.; Pell, S.K.; Mitchell, J.D. *Anacardiaceae in Flora e Funga do Brasil*. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://floradobrasil.jbrj.gov.br/FB4408>>. Acesso em: 04 jan. 2023
- Silvestre, R. G., Moraes, M.M., Lins, A.C.S., Ralph, M.T., Lima-Filho, J.V., Camara, C.A., Silva, T.M.S., 2012. Chemical composition, antibacterial and antioxidant activities of the essential oil from *Vismia guianensis* fruits. *Afr. J. Biotechnol.* 11. <https://doi.org/10.5897/AJB11.3834>
- Sousa, T.B., Mota, G. da S., Araujo, E. da S., Carréra, J.C., Silva, E.P., Souza, S.G., Lorenço, M.S., Mori, F.A., 2022. Chemical and structural characterization of *Myracrodruon urundeuva* barks aiming at their potential use and elaboration of a sustainable management plan. *Biomass Conv. Bioref.* 12, 1583–1593. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01093-2>
- Svendsen, A.B., Verpoorte, R., 1983. *Chromatography of Alkaloids*. Elsevier Scientific Publishing Company, New York.
- Vangeel T., Neiva D., Quilhó T., Costa R., Sousa V., Sels B F., Pereira H., 2021. Tree bark characterization envisioning an integrated use in a biorefinery. *Biomass Conversion and Biorefinery* 13: 2029-2043. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01362-8>

ANEXO



Editing Certificate

This document certifies that the manuscript

Caracterização das cascas de árvores como ferramenta para a valorização e conservação de espécies florestais da Amazônia

prepared by the authors

Fábio Akira Mori

was edited for proper English language, grammar, punctuation, spelling, and overall style by one or more of the highly qualified native English speaking editors at AJE.

This certificate was issued on **August 18, 2023** and may be verified on the [AJE website](https://aje.com) using the verification code **D99C-48F9-9008-CD8E-081P**.



Neither the research content nor the authors' intentions were altered in any way during the editing process. Documents receiving this certification should be English-ready for publication; however, the author has the ability to accept or reject our suggestions and changes. To verify the final AJE edited version, please visit our verification page at aje.com/certificate. If you have any questions or concerns about this edited document, please contact AJE at support@aje.com.

AJE provides a range of editing, translation, and manuscript services for researchers and publishers around the world. For more information about our company, services, and partner discounts, please visit aje.com.

ARTIGO 2 - POTENCIAL DOS TANINOS EXTRAÍDOS DAS CASCAS DE ESPÉCIES FLORESTAIS DA AMAZÔNIA COMO ANTIOXIDANTES NATURAIS

Elaborado de acordo com as normas do periódico *Environmental Science and Pollution Research* (versão preliminar).

Resumo

Os antioxidantes são usados na prevenção e combate da oxidação em inúmeros produtos. Devido aos riscos à saúde atribuídos aos antioxidantes sintéticos, existe uma demanda crescente por compostos naturais. Os taninos vegetais por serem de natureza polifenólica são efetivos estabilizadores de radicais livres, portanto fontes promissoras de antioxidantes. Neste contexto, o objetivo do estudo foi caracterizar os polifenóis das cascas de cinco espécies da Amazônia, e avaliar o potencial dos taninos como antioxidantes. As cascas de *Byrsonima spicata*, *Croton matourensis*, *Myrcia splendens*, *Tapirira guianensis* e *Vismia guianensis* foram coletadas em florestas secundárias no Estado do Pará, Brasil. Os polifenóis foram quantificados por ensaios colorimétricos e pela cromatografia líquida de alta eficiência. A atividade antioxidante dos taninos contra o radical livre 2,2 - difenil -1-picril-hidrazila hidratado (DPPH) foi comparada com a do tanino comercial e com o antioxidante sintético hidroxitolueno butilado (BHT). Em todas as espécies, com exceção do extrato de *C. matourensis* foi quantificado um maior teor de taninos condensados, seguido dos flavonoides. Os taninos condensados prevaleceram em *M. splendens* (841,8 mg EC g⁻¹ de extrato de casca), *V. guianensis* (544,5 mg EC g⁻¹ de extrato de casca) e *B. spicata* (503,6 mg EC g⁻¹ de extrato de casca). Foram identificados seis compostos fenólicos, com maior concentração de catequina e ácido gálico na maioria dos extratos. Os taninos apresentaram alta atividade antioxidante contra o radical livre DPPH. As maiores atividades antioxidantes foram dos taninos de *B. spicata* (95,4%), *T. guianensis* (95,2%) e *M. splendens* (92,1%), superior ao do tanino comercial (72,6%) e antioxidante sintético BHT (87,9%). Esses resultados evidenciam o potencial dos taninos das espécies da Amazônia para uso como antioxidantes naturais, sendo a catequina e o ácido gálico os principais responsáveis pela elevada estabilização do DPPH. Assim, tais taninos podem ser extraídos, especialmente das cascas de *B. spicata*, *T. guianensis*, *M. splendens* e *V. guianensis* para uso promissor como antioxidantes em diferentes produtos, como bebidas, embalagens e filmes.

Palavras-chave: Antioxidantes, Ácido gálico, Catequina, Polifenóis, Hidroxitolueno butilado.

1. Introdução

Os antioxidantes são substâncias naturais ou sintéticas que inibem os radicais livres, desempenhando um papel crucial na conservação das melhores funções celulares, e na prevenção ou reparo de doenças relacionadas ao estresse oxidativo (Neha et al. 2019), assim como, na conservação de produtos alimentícios (Wang et al. 2021). O hidroxitolueno butilado (BHT) é um dos antioxidantes fenólicos sintéticos mais amplamente comercializados para retardar as reações oxidativas e prolongar a vida útil de vários produtos industrializados (Liu e Mabury 2020), devido sua facilidade de síntese, baixo preço e propriedades químicas estáveis (Li et al. 2023).

No entanto, existe uma demanda crescente por antioxidantes naturais, devido ao potencial tóxico e carcinogênico atribuído aos compostos sintéticos (Silveira Alexandre et al. 2022). As investigações da toxicidade do BHT e seus produtos de transformação indicam que eles são uma ameaça potencial à saúde humana (Dai et al. 2023). Além disso, o uso extensivo desses compostos faz com que eles e seus produtos de transformação sejam difundidos em várias matrizes ambientais, implicando em potenciais riscos ecológicos (Wang et al. 2021). Neste contexto, produtos naturais, oriundos do metabolismo secundário vegetal que apresentam capacidade antioxidante, como os taninos, possuem grande potencial para serem utilizados como aditivos naturais em produtos da indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia (Castro et al. 2018; Sillero et al. 2019).

Os taninos constituem um grupo heterogêneo de polifenóis solúveis em água, de peso molecular entre 500 e 30.000 g mol⁻¹ (dos Santos et al. 2017). Esses compostos podem ser encontrados em todas as partes do vegetal, nas cascas geralmente ocorrem em maiores concentrações, atuando como uma barreira química protetiva contra agentes biológicos. Os taninos são classificados principalmente em hidrolisáveis e condensados. Os primeiros são reconhecidos como oligômeros de unidades de carboidratos-polifenóis, e os condensados como oligômeros de unidades de flavonoides (Pizzi 2021). Os condensados são os mais empregados comercialmente, por serem a classe mais comum na natureza, representando aproximadamente 90% da produção mundial (Molino et al. 2023).

O efeito antioxidante dos taninos decorre da característica dos fenóis de estabilizar os radicais livres e inibir mais danos que estes podem causar (Pizzi 2021), através do grau de polimerização e número de grupos hidroxila reativos disponíveis nos anéis fenólicos (Melo et al. 2023). Sendo assim, devido às distintas estruturas moleculares, os polifenóis vão apresentar atividades antioxidantes diferentes entre si (Gao et al. 2023).

As cascas das árvores são interessantes fontes de polifenóis bioativos. Estudos recentes mostram o potencial de polifenóis obtidos das cascas de diferentes espécies na redução da oxidação *in vitro*, de forma mais eficaz que o antioxidante fenólico comercial BHT (Araujo et al. 2020; Sousa et al. 2021). No entanto, a quantidade e as propriedades desses compostos variam entre as espécies, e diante do seu valor comercial, torna-se essencial quantificar e caracterizar esses metabólitos em um maior número de espécies de árvores (Sillero et al. 2019).

Nesse contexto, as cascas de *Byrsonima spicata* (Cav.) DC. Malpighiaceae, *Croton matourensis* Aubl. Euphorbiaceae, *Myrcia splendens* (Sw.) DC. Myrtaceae, *Tapirira guianensis* Aubl. Anacardiaceae, e *Vismia guianensis* (Aubl.) Choisy Hypericaceae foram estudadas. Essas espécies são popularmente conhecidas na região Amazônica como Muruci da mata, Muravuvuia, Cumatê, Tatapiririca e Lacre, respectivamente, e foram selecionadas para o estudo devido apresentarem suas cascas fortemente pigmentadas, além de algumas serem utilizadas na medicina tradicional para tratar infecções cutâneas, o que configura uma possível presença de compostos bioativos. Assim, no presente estudo foram avaliados o perfil fenólico e as propriedades antioxidantes dos extratos tânicos das cascas, com o objetivo de promover a valorização dessas espécies como fonte de polifenóis antioxidantes, além de fornecer matéria-prima alternativa para a substituição de antioxidantes fenólicos sintéticos.

2. Material e métodos

2.1 Amostragem

As cascas das espécies foram coletadas em diferentes fragmentos de florestas secundárias no Estado do Pará, Brasil. Um total de dez indivíduos das espécies *Byrsonima spicata* e *Tapirira guianensis* com diâmetro médio seguido do desvio padrão de $29,5 \pm 7,9$ e $39,6 \pm 9,3$ cm, respectivamente, foram amostrados em uma floresta estimada em 25 anos de idade, localizada no município de Belém, Pará. Das espécies *Croton matourensis*, *Myrcia splendens* e *Vismia guianensis* foram encontradas seis, dez e seis árvores, com diâmetros médios de $16,0 \pm 4,1$ cm, $10,9 \pm 2,6$ cm e $7,2 \pm 1,2$ cm, respectivamente, em um fragmento de floresta de aproximadamente 40 anos de idade no município de São João da Ponta, nordeste do estado do Pará, Brasil.

As cascas foram removidas com o auxílio de um facão da região do tronco distante a 1,30 m em relação ao nível do solo (Figura 1). As cascas foram secas ao ar livre em ambiente sombreado durante quinze dias, e seguiram para o Laboratório de Anatomia e Produtos Químicos da Madeira da Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, Brasil. Materiais

botânicos foram encaminhados para o herbário da Embrapa Amazônia Oriental para realização dos procedimentos de identificação das espécies.

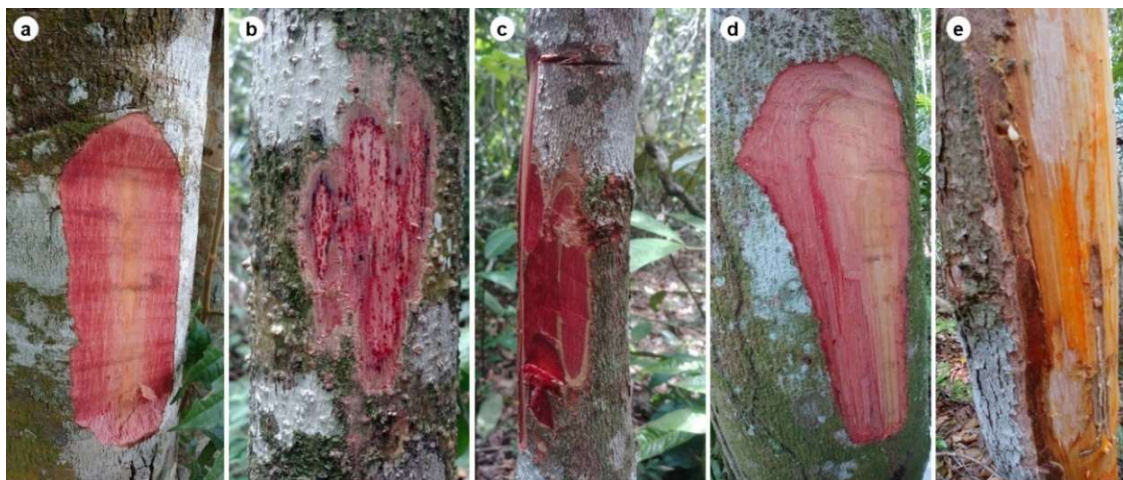


Figura 1. Detalhes das cascas das espécies Amazônicas. (a) *Byrsonima spicata*; (b) *Croton matourensis*; (c) *Myrcia splendens*; (d) *Tapirira guianensis*; (e) *Vismia guianensis*.

2.2 Preparo dos extratos das cascas

As cascas dos indivíduos de cada espécie foram misturadas, trituradas em moinho de martelo e classificadas em peneiras, respectivamente. Foram usadas na análise as frações granulométricas que passaram na malha de 40 mesh e ficaram retidas em 60 mesh.

Amostras de 1 g de casca (base seca) foram extraídas em 20 mL de solução etanol/água (1:1, v/v) (Araujo et al. 2020). A extração foi realizada em banho ultrassônico (Quimis ISO 9001, Brasil) a 50 °C por 1 h. O extrato foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado e completado até 50 mL com água deionizada. Os extratos foram transferidos para frascos âmbar e armazenados em ambiente refrigerado, e posteriormente utilizados para a quantificação e identificação dos polifenóis das cascas.

2.3 Determinação dos fenóis totais, flavonoides e taninos condensados

Os teores de fenóis totais, flavonoides e taninos condensados foram determinados em triplicata dos extratos através de ensaios colorimétricos, com leituras de absorbâncias em espectrofotômetro da marca Biospectro, modelo SP-22, Brasil. O teor de fenólicos totais foi determinado pelo método de Folin-Ciocalteu (Singleton e Rossi 1965), a partir da construção de uma curva de calibração usando o ácido gálico como controle padrão em concentrações entre 0 a 100 mg/mL. O ensaio consistiu na mistura de uma alíquota de 100 µL do extrato da casca a 4 mL do reagente de Folin-Ciocalteu 10%, após 8 min foram adicionados 4 mL de solução de carbonato de sódio Na₂CO₃ (7,5%). A mistura foi incubada no escuro durante 15 min em banho

maria a 45 °C. A absorvância foi lida em 765 nm e o conteúdo de fenóis totais foi representado em mg de equivalentes de ácido gálico (EAG) g⁻¹ de extrato da casca.

Os flavonoides foram determinados em ensaio calorimétrico de cloreto de alumínio (Zhishen et al. 1999) e os taninos condensados pelo ensaio de vanilina-H₂SO₄ (Abdalla et al. 2014). O conteúdo total de flavonoides e taninos condensados foram obtidos usando uma curva de padrão de catequina com concentrações entre 50 a 500 mg/mL com leitura de absorvância em 510 e 500 nm, respectivamente. Os valores são expressos em mg de equivalentes de catequina (EC) g⁻¹ de extrato da casca. Os detalhes dessas análises estão descritos em Miranda et al. (2016).

2.4 Identificação dos polifenóis

A técnica de Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi utilizada para identificar os tipos de polifenóis no extrato utilizando o método de padronização externa detalhado em Araujo et al. (2020). Os padrões utilizados para análise foram ácido gálico, ácido cafeico, ácido clorogênico, ácido rosmarínico, ácido trans-cinâmico, catequina, vanilina, rutina, resveratrol, quercetina, teobromina e ácidos ferúlico, p-cumárico, o-cumárico e m-cumárico. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo de alta eficiência Shimadzu®, com coluna Shimadzu® – Shim - pack GVP-ODS-C18 (4,6 x 250 mm, 5 µm) conectada a uma pré-coluna Shimadzu® – Shim-pack GVP-ODS-C18 (4,6 x 10 mm, 5 µm) e membranas de 0,45 µm para filtração de solventes. Para o desenvolvimento da análise empregou-se um comprimento de onda de 280 nm, fluxo de 1,0 mL min⁻¹, temperatura da coluna de 35 °C e volume de injeção de 20 µL. A partir de equações da reta específicas foram calculadas as concentrações de cada padrão fenólico.

2.5 Avaliação da atividade antioxidante

Extrações dos taninos de cada espécie foram realizadas com 100 g de casca (base seca) e 1500 mL de água na proporção de 15:1 (volume: massa) a 70 °C por 3 h em banho maria (Mori et al. 2003), conforme Figura 2a. As frações sólidas foram removidas por filtração em peneira de malha 200 mesh e depois separadas em funil de vidro sinterizado com porosidade 1 (100-160 µm) sob vácuo. Após a filtração, os extratos foram secos a 40 °C em estufa de circulação de ar, até massa constante. Os taninos brutos foram macerados em almofariz e pistilo de porcelana, até a obtenção de um pó de 200 mesh.



Figura 2. Principais etapas da análise de antioxidante. (a) Processo de obtenção dos taninos. (b) Análise antioxidante dos compostos.

Os taninos foram utilizados para avaliação da atividade antioxidante em ensaios de estabilização de radicais livres de *2,2 - difenil -1-picril-hidrazila hidratado* (DPPH), conforme metodologia apresentada em Ferreira et al. (2019a), com modificações. O antioxidante sintético hidroxitolueno butilado (BHT) foi usado como padrão de comparação, assim como, o tanino comercial da espécie *Acácia negra* (*Acacia mearnsii* De Wild).

Amostras de 0,0125 g (taninos e BHT), em triplicata, foram solubilizadas em 25 mL de etanol, e posteriormente diluídas em 10 concentrações (1; 2,5; 15; 25; 50; 100; 150; 200; 250 e 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$), que foram mantidas ao abrigo da luz e calor overnight. Uma solução etanólica de DPPH na concentração de 40 mg L^{-1} foi preparada e mantida ao abrigo de luz (Figura 2b). De cada amostra concentrada de taninos e BHT, foi obtida uma alíquota de 0,3 mL, que foi adicionada em tubo de ensaio juntamente com 2,7 mL da solução de DPPH, seguidos de homogeneização.

O controle negativo foi feito com a adição de 0,3 mL de etanol e 2,7 mL de solução de DPPH, e o branco (para cada concentração), pela adição de 2,7 mL de etanol e 0,3 mL da solução das amostras. As misturas permaneceram ao abrigo de luz por 60 min. A absorbância foi medida a 515 nm em um espectrofotômetro UV/Vis Biospectro SP-22. A atividade antioxidante foi expressa pela percentagem de inibição, calculada a partir dos valores de absorbâncias, conforme Equação 1. Foi calculado a concentração inibitória média (IC_{50})

plotando os dados da inibição contra a concentração da amostra. O valor de IC₅₀ expressa a concentração de antioxidante necessária para estabilizar 50% do radical livre DPPH em solução.

(1)

$$\text{Inibição (\%)} = \frac{A_{\text{DPPH}} - A_{\text{amostra}}}{A_{\text{DPPH}}} \times 100$$

Onde: A_{DPPH} = absorvância do radical livre DPPH e A_{amostra} = absorvância dos taninos e BHT.

2.5 Análise estatística

Os dados foram expressos como os valores médios de três análises seguidos do desvio padrão amostral. Os valores médios de IC₅₀ após a análise de variância, quando significativos, foram comparados pelo teste de Scott-knott a 95 % de significância. As análises foram realizadas no software Sisvar, versão [5.6] (Ferreira 2019b).

3 Resultados e discussão

3.1 Fenóis totais, flavonoides e taninos condensados

As classes de Fenóis, Flavonoides e Taninos condensados estão presentes em diferentes concentrações nos extratos das cascas das espécies Amazônicas (Tabela 1). Em todas as espécies, com exceção do extrato de *Croton matourensis*, foi quantificado o maior teor em taninos condensados, seguido dos flavonoides e fenóis totais.

Tabela 1. Teor de fenóis totais (mg EAG g⁻¹ de extrato da casca), Flavonoides e Taninos condensados (mg EC g⁻¹ de extrato da casca) de espécies Amazônicas.

Análise	<i>B. spicata</i>	<i>C. matourensis</i>	<i>M. splendens</i>	<i>T. guianensis</i>	<i>V. guianensis</i>
Fenóis totais	266,6 ± 0,001	72,5 ± 0,01	228,2 ± 0,02	218,6 ± 0,01	216,9 ± 0,01
Flavonoides	437,0 ± 0,003	41,9 ± 0,001	263,3 ± 0,005	409,0 ± 0,005	373,6 ± 0,003
Taninos condensados	503,6 ± 0,003	9,4 ± 0,001	841,8 ± 0,01	475,5 ± 0,002	544,5 ± 0,01

Os valores são apresentados como média ± desvio padrão de 3 amostras.

Os taninos condensados prevaleceram nas espécies de *Myrcia splendens* (841,8 mg EC g⁻¹ de extrato da casca), *Vismia guianensis* (544,5 mg EC g⁻¹ de extrato da casca) e *Byrsonima spicata* (503,6 mg EC g⁻¹ de extrato da casca). Esses valores foram superiores ao encontrado para o barbatimão - *Stryphnodendron rotundifolium* (501,3 mg EC g⁻¹ de extrato da casca) (Sousa et al. 2021), árvore do cerrado brasileiro conhecida pelo elevado teor de taninos condensados em suas cascas. Os taninos condensados são polímeros naturais formados por

unidades de flavan-3-ol e/ou flavan-3,4-diol, com características que permitem seu uso em diversos produtos para substituir algum componente de origem não renovável (da Silva Araujo et al. 2021). As indústrias de curtimento de couro e de adesivos para colagem de produtos de madeira são as pioneiras no emprego dos taninos como matéria-prima verde.

A segunda classe de compostos que prevaleceu na maioria das espécies deste estudo foram os flavonoides (Tabela 1). Essa classe de polifenóis é composta por subclasses que incluem principalmente as flavonas, flavanona, flavonol e isoflavona com cerca de 9.000 compostos derivados, que possuem valor alimentício e medicinal por suas atividades antioxidantes, anticarcinogênica, anti-inflamatória, antibacteriana e anti-hipertensiva (Dong et al. 2023). Assim, esses compostos se mostram importantes produtos químicos na agregação de valor às cascas de *B. spicata*, *M. splendens*, *T. guianensis* e *V. guianensis*.

3.2 Polifenóis no extrato das cascas

As concentrações de cada composto identificado por HPLC podem ser observados na Tabela 2. As espécies *Byrsonima spicata* e *Vismia guianensis* apresentaram os maiores teores de compostos fenólicos (1.990,7 e 984,9 mg 100 g⁻¹ de casca), sendo a catequina, o composto mais abundante, em ambos os extratos, representando 86,5 e 51,8 % do total de polifenóis presentes, respectivamente. No extrato de *Tapirira guianensis*, este composto também prevaleceu, com 72,4 % do total quantificado. A espécie *Myrcia splendens* apresentou o terceiro maior conteúdo de polifenóis, com 62,8 % do conteúdo total representado pelo ácido gálico. O ácido gálico e o ácido ferúlico estiveram presentes em todas as espécies, inclusive foram os únicos identificados, e em baixos teores, nos extratos de *Croton matourensis*.

Tabela 2. Polifenóis (mg 100 g⁻¹ de casca) detectados por HPLC em espécies Amazônicas.

Polifenóis	<i>B. spicata</i>	<i>C. matourensis</i>	<i>M. splendens</i>	<i>T. guianensis</i>	<i>V. guianensis</i>
Catequina	1.721,4	ND	19,4	230,7	510,0
Ácido gálico	121,2	5,3	282,2	77,3	48,3
Ácido cafeico	87,0	ND	ND	ND	19,4
Ácido ferúlico	31,4	0,4	96,0	10,5	6,4
Ácido clorogênico	29,7	ND	ND	ND	400,8
Ácido o-cumárico	ND	ND	51,9	ND	ND
Total	1.990,7	5,7	449,5	318,5	984,9

ND, Não detectado.

O ácido gálico e a catequina são importantes polifenóis antioxidantes, amplamente utilizados em nutracêuticos (Mahindrakar e Rathod 2020). O ácido gálico é um polifenol simples da classe dos ácidos fenólicos, dos precursores dos taninos hidrolisados. É um dos fenólicos mais abundantes em produtos naturais, além de antioxidante, apresenta importantes

propriedades na proteção cardiovascular, antitumoral e anti-inflamatória (Nguyen et al. 2013). A catequina é um flavan-3-ol ou flavonol, pertencente à classe dos flavonoides (Gadkari e Balaraman 2015), precursores dos taninos condensados. Propriedades antioxidantes, antivirais, antibacterianas, anticancerígenas, neuroprotetoras, anti-inflamatórias e anti-hipertensivas estão entre as principais atividades atribuídas às catequinas (Ahmad merza Mohammad 2023).

3.3 Atividade antioxidante

Os taninos das cascas das espécies da Amazônia apresentaram elevada atividade antioxidante contra o radical livre DPPH (Figura 3). As maiores atividades de inibição do radical livre DPPH foram dos taninos de *B. spicata* (95,4%) e *T. guianensis* (95,2%), na concentração de 100 e 250 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente, seguidos de *M. splendens* (92,1%, em 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$), *V. guianensis* (91,8%, em 150 $\mu\text{g mL}^{-1}$) e *C. matourensis* (72,6%, em 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Esses compostos atingiram valores superiores em relação ao tanino comercial (69,6%, na concentração de 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Em comparação ao hidroxitolueno butilado (BHT), composto antioxidante comercial usado como referência, que atingiu 87,9% de atividade em 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$, apenas os taninos de *C. matourensis* se mostraram com pouca inibição do radical livre.

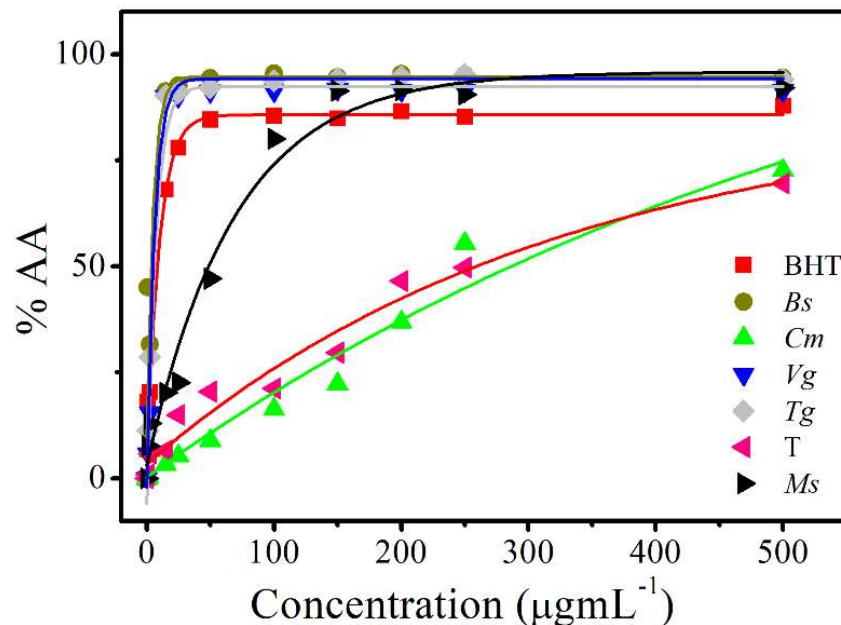


Figura 3. Atividade antioxidante dos taninos e BHT contra o radical livre DPPH.

Onde: *Bs* = *B. spicata*; *Cm* = *C. matourensis*; *Vg* = *V. guianensis*; *Tg* = *T. guianensis*; T = tanino comercial; *Ms* = *M. splendens*; BHT = antioxidante sintético.

Na Tabela 3 estão apresentados os valores de IC_{50} que se referem a quantidade de extrato antioxidante necessário para estabilizar 50% do radical DPPH. Observou-se que uma baixa

quantidade de extrato tânico (IC_{50} = de 3,3 a 5,8 μg extrato mL^{-1}) das espécies *B. spicata*, *T. guianensis* e *V. guianensis* são suficientes para estabilizar o radical livre em 50%, enquanto, o antioxidante BHT (IC_{50} = 8,2 μg extrato mL^{-1}) requer maior quantidade de extrato para estabilização. Esses resultados apontam para a eficiência e potencial antioxidante dos taninos das espécies Amazônicas em relação ao antioxidante sintético BHT comumente utilizado na indústria alimentícia.

Tabela 3. Quantidade de extrato antioxidante para estabilizar 50% do radical DPPH.

Amostras	IC_{50} (μg extrato mL^{-1})
<i>B. spicata</i>	3,2 \pm 0,1 e
<i>C. matourensis</i>	286,6 \pm 1,5 a
<i>M. splendens</i>	48,6 \pm 0,3 c
<i>T. guianensis</i>	4,7 \pm 0,1 e
<i>V. guianensis</i>	5,8 \pm 0,1 e
Tanino comercial	259,0 \pm 2,2 b
BHT	8,2 \pm 0,1 d

Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Scott-knott a 5% de significância.

A atividade antioxidante está intimamente relacionada ao perfil fenólico dos taninos (Tabela 2). Os polifenóis das plantas são conhecidos por possuírem altas propriedades antioxidantes (Bhadange et al. 2022). Segundo Velderrain-Rodríguez et al. (2018), o ácido gálico exerce significativa influência, de forma que, em seu estudo, extratos da casca de *Mangifera indica* L. com maiores concentrações desse metabólito apresentaram também maiores potenciais antioxidante. Assim, podemos afirmar a relevância da presença de ácido gálico na atividade antioxidante, pois nos taninos de *C. matourensis* foram detectados apenas ácido gálico e ácido ferúlico, este último, em baixa concentração (Tabela 2), mas o extrato tânico foi suficiente para estabilizar em 72,6% o radical livre DPPH (Figura 3).

Os ácidos fenólicos, como os encontrados no presente estudo, têm efeitos antioxidantes combinados devido às suas interações moleculares (Khan et al. 2015). De acordo com Amorati et al. (2013), os compostos fenólicos podem ser classificados como antioxidantes diretos preventivos, pois favorecem a quelação de metais livres como íons ferro (II), retardando ou impedindo a formação de radicais livres. E como antioxidantes diretos de quebra de cadeia, sendo capazes de doar um ou mais átomos hidrogênios ($\text{H}\cdot$) ou elétrons ao radical, se estabilizando pela deslocalização eletrônica, de forma a extinguir as reações de propagação no processo de peroxidação lipídica.

4. Conclusão

O estudo da composição dos extratos tânicos permitiu a identificação de taninos condensados e hidrolisados, produtos químicos de alto valor agregado, que valorizaram as cascas das espécies amazônicas estudadas. Os extratos tânicos de todas as espécies apresentaram altas atividades antioxidantes quando comparado ao tanino comercial da Acácia negra, e a grande maioria também foi superior ao antioxidante comercial BHT. Assim, os taninos investigados possuem potencial para uso como antioxidantes naturais, sendo a catequina e o ácido gálico os principais responsáveis pela elevada estabilização do radical DPPH, pois prevaleceram na maioria dos extratos. Esses polifenóis podem ser isolados, especialmente das espécies *Byrsonima spicata*, *Tapirira guianensis*, *Myrcia splendens* e *Vismia guianensis* para uso promissor como antioxidante em diferentes produtos, como bebidas, embalagens e filmes em substituição total ou parcial a compostos fenólicos sintéticos.

Financiamento Este trabalho foi financiado pelo Fundo Brasileiro para Biodiversidade (FUNBIO) em parceria com o Instituto da Humanidade (HUMANIZE), por meio da chamada bolsas Funbio conservando o futuro, edição 02/2019.

Agradecimentos Agradecemos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG pelo apoio e concessão de bolsa de doutorado. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, e à Agência Federal de Apoio e Avaliação da Pós-Graduação (CAPES); Código de financiamento 001], pelo fornecimento de equipamentos. Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Biomateriais da UFLA. Agradecemos ao Seu Zacarias Monteiro, morador da comunidade de São João da Ponta, PA, pelo conhecimento compartilhado. Agradecemos também aos funcionários do Herbário IAN da Embrapa Amazônia Oriental pela identificação das espécies.

Referências

- Abdalla S, Pizzi A, Ayed N, et al (2014) MALDI-TOF Analysis of Aleppo Pine (*Pinus halepensis*) Bark Tannin. *BioResources* 9:3396–3406. <https://doi.org/10.15376/biores.9.2.3396-3406>
- Ahmad merza Mohammad T (2023) Combining nano-curcumin with catechin improves COVID-19-infected patient's inflammatory conditions. *Human Immunology*. <https://doi.org/10.1016/j.humimm.2023.05.003>
- Amorati R, Foti MC, Valgimigli L (2013) Antioxidant Activity of Essential Oils. *J Agric Food Chem* 61:10835–10847. <https://doi.org/10.1021/jf403496k>
- Araujo ES, Mota GS, Lorenço MS et al (2020) Characterisation and valorisation of the bark of *Myrcia eximia* DC. trees from the Amazon rainforest as a source of phenolic compounds. *Holzforschung* 74:989–998. <https://doi.org/10.1515/hf-2019-0294>
- Bhadange YA, Saharan VK, Sonawane SH, Boczkaj G (2022) Intensification of catechin extraction from the bark of *Syzygium cumini* using ultrasonication: Optimization,

characterization, degradation analysis and kinetic studies. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 181:109147. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109147>

Castro ACCM, Oda FB, Almeida-Cincotto MGJ et al (2018) Green coffee seed residue: A sustainable source of antioxidant compounds. *Food Chemistry* 246:48–57. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.10.153>

da Silva Araujo E, Lorenço MS, Zidanes UL et al (2021) Quantification of the bark *Myrcia eximia* DC tannins from the Amazon rainforest and its application in the formulation of natural adhesives for wood. *Journal of Cleaner Production* 280:124324. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124324>

Dai S, Yu C, Liang M, et al (2023) Oxidation characteristics and thermal stability of Butylated hydroxytoluene. *Arabian Journal of Chemistry* 16:104932. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104932>

Dong X, Li X, Ruan X, et al (2023) A deep insight into the structure-solubility relationship and molecular interaction mechanism of diverse flavonoids in molecular solvents, ionic liquids, and molecular solvent/ionic liquid mixtures. *Journal of Molecular Liquids* 385:122359. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122359>

dos Santos C, Vargas Á, Fronza N, dos Santos JHZ (2017) Structural, textural and morphological characteristics of tannins from *Acacia mearnsii* encapsulated using sol-gel methods: Applications as antimicrobial agents. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 151:26–33. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.11.041>

Falcão L, Araújo M (2018) Vegetable Tannins Used in the Manufacture of Historic Leathers. *Molecules* 23:1081. <https://doi.org/10.3390/molecules23051081>

Ferreira VRF, Brandão RM, Freitas MP et al (2019a) Colorimetric, electroanalytical and theoretical evaluation of the antioxidant activity of *Syzygium aromaticum* L., *Origanum vulgare* L., *Mentha spicata* L. and *Eremanthus erythropappus* M. essential oils, and their major constituents. *New J Chem* 43:7653–7662. <https://doi.org/10.1039/C8NJ05893H>

Ferreira DF (2019b) SISVAR: A COMPUTER ANALYSIS SYSTEM TO FIXED EFFECTS SPLIT PLOT TYPE DESIGNS: Sisvar. *Brazilian Journal of Biometrics* 37:529–535. <https://doi.org/10.28951/rbb.v37i4.450>

Gadkari PV, Balaraman M (2015) Catechins: Sources, extraction and encapsulation: A review. *Food and Bioproducts Processing* 93:122–138. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2013.12.004>

Gao N, Si X, Han W et al (2023) The contribution of different polyphenol compositions from chokeberry produced in China to cellular antioxidant and antiproliferative activities. *Food Science and Human Wellness* 12:1590–1600. <https://doi.org/10.1016/j.fshw.2023.02.018>

Khan RA, Khan MR, Khan A (2015) Comparative antioxidant scavenging and lipid peroxidation activity of rutin and gallic acid. *Bangladesh J Pharmacol* 10:637. <https://doi.org/10.3329/bjp.v10i3.23362>

- Li L, Lu L-M, Wu S-Q et al (2023) Study on spectral properties of butyl hydroxytoluene: Experiment and theoretical calculation. *Inorganic Chemistry Communications* 148:110283. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110283>
- Liu R, Mabury SA (2020) Synthetic Phenolic Antioxidants: A Review of Environmental Occurrence, Fate, Human Exposure, and Toxicity. *Environ Sci Technol* 54:11706–11719. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05077>
- Mahindrakar KV, Rathod VK (2020) Ultrasonic assisted aqueous extraction of catechin and gallic acid from *Syzygium cumini* seed kernel and evaluation of total phenolic, flavonoid contents and antioxidant activity. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 149:107841. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107841>
- Melo LFM, Aquino-Martins VG de Q, Silva AP et al (2023) Biological and pharmacological aspects of tannins and potential biotechnological applications. *Food Chemistry* 414:135645. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135645>
- Miranda I, Lima L, Quilhó T et al (2016) The bark of *Eucalyptus sideroxylon* as a source of phenolic extracts with anti-oxidant properties. *Industrial Crops and Products* 82:81–87. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.003>
- Molino S, Pilar Francino M, Ángel Rufián Henares J (2023) Why is it important to understand the nature and chemistry of tannins to exploit their potential as nutraceuticals? *Food Research International* 113329. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2023.113329>
- Mori FA, Mori CLSO, Mendes LM, Silva JRM, Melo VM (2003) Influence of sulfite and sodium hydroxide on the quantification in tannins of the bark of barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*). *Floresta e Ambiente* 10, 86-92.
- Neha K, Haider MR, Pathak A, Yar MS (2019) Medicinal prospects of antioxidants: A review. *European Journal of Medicinal Chemistry* 178:687–704. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.06.010>
- Pizzi A (2021) Tannins medical / pharmacological and related applications: A critical review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 22:100481. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100481>
- Sillero L, Prado R, Andrés MA, Labidi J (2019) Characterisation of bark of six species from mixed Atlantic forest. *Industrial Crops and Products* 137:276–284. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.05.033>
- Silveira Alexandre AC, Corrêa Albergaria F, dos Santos Ferraz Silva LM et al (2022) Effect of natural and synthetic antioxidants on oxidation and storage stability of mechanically separated tilapia meat. *LWT* 154:112679. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112679>
- Singleton VL, Rossi JA (1965) Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *Am J Enol Vitic* 16:144–158. <https://doi.org/10.5344/ajev.1965.16.3.144>
- Sousa TB, Da Silva Mota G, Da Silva Araujo E et al (2021) The bark of *Stryphnodendron rotundifolium* as a source of phenolic extracts with antioxidant properties. *Wood Sci Technol* 55:1057–1074. <https://doi.org/10.1007/s00226-021-01293-7>

Velderrain-Rodríguez G, Torres-Moreno H, Villegas-Ochoa M et al (2018) Gallic Acid Content and an Antioxidant Mechanism Are Responsible for the Antiproliferative Activity of ‘Ataulfo’ Mango Peel on LS180 Cells. *Molecules* 23:695. <https://doi.org/10.3390/molecules23030695>

Wang W, Xiong P, Zhang H et al (2021) Analysis, occurrence, toxicity and environmental health risks of synthetic phenolic antioxidants: A review. *Environmental Research* 201:111531. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111531>

Zhishen J, Mengcheng T, Jianming W (1999) The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chemistry* 64:555–559. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00102-2](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00102-2)