



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
CENTRO DE TECNOLOGIA – CTEC
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PPGEQ UFAL
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química

WEDJA TIMÓTEO VIEIRA

**CARACTERIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE
ANTIMICROBIANA DO EXTRATO PIROLENHOSO OBTIDO A PARTIR DE
BIOMASSAS RESIDUAIS**

Maceió - AL
2019

WEDJA TIMÓTEO VIEIRA

**CARACTERIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE
ANTIMICROBIANA DO EXTRATO PIROLENHOSO OBTIDO A PARTIR DE
BIOMASSAS RESIDUAIS**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Alagoas,
Unidade Acadêmica Centro de
Tecnologia, como parte das
exigências do Programa de Pós-
Graduação em Engenharia
Química, para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Orientação: Prof. Dr. João Inácio
Soletti.

Co-Orientação: Prof^ª. Dr^ª. Tatiane
Luciano Balliano.

**Maceió - Al
2019**

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale – CRB4 - 661

- V658c Vieira, Wedja Timóteo.
Caracterização cromatográfica e avaliação da atividade antimicrobiana do extrato pirolenhoso obtido a partir de biomassas residuais / Wedja Timóteo Vieira. – 2019.
138 f. : il. color.
- Orientador: João Inácio Soletti.
Coorientadora: Tatiane Luciano Balliano.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2019.
- Bibliografia: f. 107-117.
Anexos: 118-138.
1. Extrato pirolenhoso - Fase aquosa. 2. Pirólise. 3. Cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas. 4. Onicomicoses. 5. Atividade antimicrobiana I. Título.

CDU: 543.54

Wedja Timóteo Vieira

Caracterização cromatográfica e avaliação da atividade antimicrobiana do extrato pirolenhoso obtido a partir de biomassas residuais


Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 01 de Julho de 2019.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. João Inácio Soletti (Orientador – PPGEQ/UFAL)



Prof.ª. Dr.ª. Tatiane Luciano Balliano (Coorientadora – PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Carlos Eduardo de Farias Silva (PPGEQ/UFAL)



Prof.ª. Dr.ª. Melissa Gurgel Adeodato Vieira (UNICAMP)



Prof. Dr. Mozart Daltro Bispo (PNPD/PPGEQ/UFAL)

Dedico este trabalho a minha amada mãe, Dona Zezé, por ser meu maior exemplo de persistência e perseverança, por seu amor incondicional, por não me deixar desistir nas horas difíceis, por sempre acreditar no meu potencial e me ensinar todos os valores que carrego como essenciais.

Para além dessa vida: *In memoriam* Wadjane Vieira.

"Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos". (Isaac Newton)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeira e infinitamente a Deus pelo dom da vida e por me conduzir sempre por caminhos de fé e luz.

Grata sou aos meus pais, Maria José e José Anjos, meus irmãos Wanderson e Weverton e meus sobrinhos Álvaro, Augusto e Gustavo, que são minha base, por todo apoio e incentivo, em especial a minha mãe por todo amor, cuidado e motivação.

Ao meu noivo Marcelo Fontes por tanto amor, compreensão, paciência e motivação. Sem seu estímulo diário, cruzar a linha de chegada não teria sido nenhum pouco trivial.

Agradeço aos meus orientadores prof^a. Dr^a Tatiane Luciano Balliano e prof^o. Dr. João Inácio Soletti pela brilhante orientação e por terem tornado esse período de mestrado tão intenso e ao mesmo tempo tão gratificante, num cenário tão cheio de percalços. Se eu precisasse fazer uso de apenas uma palavra para descrevê-los, esta certamente seria: formidáveis.

Ao meu colega de trabalho Mozart Daltro por todos os ensinamentos, por tantos dias de trabalho duro realizado no LASSOP, pela paciência e por todos os momentos que foram felizes.

A equipe que tornou o Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP) melhor espaço da universidade com jeito e aconchego de lar desde o segundo período da graduação. De maneira especial aos responsáveis pelo laboratório: João Inácio e Sandra. Aos meus colegas Daniele Carlos, Daniel Uchôa, Larissa Arruda e João Correia. Aos melhores técnicos da universidade Felipe Duarte e Kleber Jean, aos alunos de iniciação científica Samara Farias e Arthur Almeida por dias de alegria e muito trabalho. Peço licença a norma padrão da língua portuguesa para aqui agradecer também ao grupo das Zamigas Rafita Gabi, Lívia Mãe Loira, Cumadi Amanda, PollyFitness, LuaSorriso e Bahzinha pelo carinho de todos os dias. A Flavinha por ser nossa ouvinte oficial e tão cheia de carinho. A todos os colaboradores, bolsistas de iniciação científica, mestrado, doutorado e pós-doutorado com os quais tive oportunidade de construir laços de forte amizade. Somos a Família LASSOP.

Aos laboratórios parceiros, sem os quais não seria possível desenvolver muitos dos experimentos aqui descritos: Laboratório de Bioprocessos e Alimentos (LTBA), na pessoa de Margarete, por quem tenho um enorme carinho e respeito. Ao Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (LCMMat), Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) e o Laboratório de Pesquisa e Recursos Naturais (LPqRN).

A uma parceira que encontrei nos 45' do segundo tempo, Sannyele Alcântara, pelos dias de alegria e muitos sorrisos compartilhados mesmo nos dias mais cansativos e pirolisados que encontrei pela frente.

A minha amiga JuhCris pelas aulas de inglês via Skype, importantes nessa fase da minha vida, e por todas as outras demonstrações de carinho, como a nossa régua da amizade.

A todos os professores que influenciaram positivamente na minha formação levando comprometimento e vontade para a sala de aula.

A TODOS os amigos que a Universidade permitiu conhecer e que levarei para a vida.

VIEIRA, W. T. **Caracterização cromatográfica e avaliação da atividade antifúngica do extrato pirolenhoso a partir de biomassas residuais**. Dissertação de Mestrado, UFAL: Maceió. 2019.

RESUMO

O processamento de biomassas para obtenção de produtos químicos de alto valor agregado tem se tornado mais evidente nos últimos anos. O Brasil, por gerar uma quantidade considerável de resíduos tem grande capacidade de aproveitamento desses materiais. Nessa vertente, a pirólise é inserida como um processo termoquímico de transformação da biomassa que ocorre na ausência total ou parcial de oxigênio originando compostos de cadeias mais curtas como gases não condensáveis, biochar e produto líquido. O extrato pirolenhoso que é parte do produto líquido tem ampla aplicação como fungicida, herbicida e inseticida. Por se tratar de uma mistura complexa algumas técnicas de separação e identificação como a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas GC/qMS são úteis no mapeamento dos compostos ali presente. Isto posto, o trabalho a seguir teve como objetivo a caracterização cromatográfica do extrato pirolenhoso obtido a partir de diversas biomassas residuais e o estudo da atividade antifúngica desses extratos frente a fungos causadores de onicomicoses, que se trata de uma micose superficial na unidade ungueal. As biomassas residuais estudadas foram endocarpo do coco, endocarpo do dendê, endocarpo da macaúba, endocarpo do ouricuri, eucalipto e semente de açaí para as quais foram feitas caracterizações como densidade, análise elementar, análise imediata, TG/DTG e FTIR. Foi realizado um planejamento experimental ²³ para determinar as melhores condições de pirólise em termos de rendimento em produto líquido com endocarpo coco, cujas melhores condições foram aplicadas as demais biomassas. Os fatores avaliados foram temperatura (400 e 600 °C), taxa de aquecimento (10 e 50 °C/min) e tempo de residência (1 e 2 h). Os efeitos significativos foram taxa de aquecimento e tempo de residência, nos níveis inferior (400 °C) e superior (2 h), respectivamente. Os compostos do extrato pirolenhoso foram identificados por GC/qMS, onde os compostos majoritários tentativamente identificados pertencem ao grupo dos fenóis com área até 74,64% para extrato pirolenhoso do endocarpo do ouricuri (EP-OU), 51,15% para extrato pirolenhoso da semente do açaí (EP-SA), 19,22% para o extrato pirolenhoso do endocarpo do dendê (EP-DE) e 10,22% para extrato pirolenhoso do endocarpo do coco (EP-CO), seguido do grupos das cetonas com 69,77% para extrato pirolenhoso do endocarpo de dendê (EP-DE) e com 39,24% para extrato pirolenhoso do endocarpo do coco (EP-CO). Os compostos do grupo químico dos aldeídos foram identificados com áreas mais significativas para o extrato pirolenhoso da semente de açaí (EP-SA) com 31,56% e para extrato pirolenhoso do endocarpo do coco (EP-CO) com 16,66%. Dos testes de suscetibilidade realizados inferiu-se que os halos de inibição do extrato pirolenhoso sem nenhum processo de extração foram de 60-90% mais expressivos que os halos de inibição do extrato pirolenhoso após extração com diclorometano. Para o fluconazol (25 mg/L), um antifúngico comercial e o extrato pirolenhoso, foi possível perceber que o extrato apresentou halos de inibição para todos os fungos e bactérias em estudo, enquanto o fluconazol (25 mg/L) não exerceu atividade antifúngica suficiente para o *Fusarium sp. I*, *Fusarium sp. II* e *Microsporum gypseum* nem para a bactéria *Staphylococcus aureus*. Todos os extratos pirolenhosos avaliados por testes de disco difusão em ágar por poços apresentaram atividade frente aos fungos causadores de onicomicoses.

Palavras-chave: Fase aquosa; Pirólise; Onicomicoses; GC/qMS.

VIEIRA, W. T. **Chromatographic characterization and evaluation of the antifungal activity of pyroligneous extract from biomasses wastes.** Master Thesis, UFAL: Maceió. 2019.

ABSTRACT

The biomass processing for the obtention of high value-added chemicals products has become more evident in the past years. Brazil, for generating a considerable amount of waste has a great capability of reusing these materials. In this aspect, the pyrolysis is inserted as a thermo-chemical process of biomass transformation that occurs in the total or partial absence of oxygen originating compounds of shorter chains as non-condensable gases, biochar and liquid product. The pyroligneous extract that is part of the liquid product has a large application as fungicide, herbicide and insecticide. For being a complex mixture some separation and identification techniques such as gas chromatography coupled to mass spectrometry GC / qMS are useful in mapping the compounds there present. Based on that, the following work aims the chromatographic characterization of the pyroligneous extract obtained from several residual biomasses and the study of the antifungal activity of these extracts against fungi that cause onychomycosis, which is a superficial mycosis in the unguis unit. The biomass residues studied were coconut endocarp, dende endocarp, macauba endocarp, ouricuri endocarp, eucalyptus and acai seed for which were made characterizations such as density, elemental analysis, immediate analysis, TG / DTG and FTIR. An experimental design 2³ was performed to determine the best pyrolysis conditions in terms of yield in liquid product with coconut endocarp, whose best conditions were applied to other biomasses. The factors evaluated were temperature (400 and 600 °C), heating rate (10 and 50 °C / min) and residence time (1 and 2 h). Significant effects were warming rate and residence time at the lower (400 °C) and upper (2 h) levels, respectively. The pyroligneous extract compounds were identified by GC / qMS, where the major compounds tentatively identified belong to the group of phenols with area up to 74.64% for the ouricuri endocarp pyroligneous extract (EP - OU), 51.15% for the acai seed pyroligneous extract (EP-SA), 19.22% for (EP-DE) and 10.22% for coconut endocarp pyroligneous extract (EP-CO), followed by the ketone groups with 69.77% for the dende pyroligneous extract (EP-DE) and 39.24% for the coconut endocarp pyroligneous extract (EP-CO). The compounds of the aldehydes chemical group were identified with more significant areas for the acai seed pyroligneous extract (EP-SA) with 31.56% and for the coconut endocarp pyroligneous extract (EP-CO) with 16.66%. From the susceptibility tests carried out, it was inferred that the inhibition halos of the pyroligneous extract without any extraction process were 60-90% more expressive than the inhibition halos of the pyroligneous extract after extraction with dichloromethane. For the fluconazole (25 mg/L), a commercial antifungal, and the pyroligneous extract it is possible to notice that the extract inhibits the growth of all fungi and bacteria in study, while the fluconazole (25 mg/L) has not an antifungal activity for *Fusarium sp. I*, *Fusarium sp. II* and *Microsporum gypseum* nor for the bacteria *Staphylococcus aureus*. All the extracts evaluated by disk diffusion test showed effective action against the fungi causing onychomycosis.

Keywords: Aqueous phase; Pyrolysis; Onychomycosis; GC / qMS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matriz elétrica do Brasil.	24
Figura 2 - Representação do consumo de fontes renováveis da matriz energética do Brasil e do mundo.....	25
Figura 3 - Corte longitudinal do coco.....	28
Figura 4 – Corte longitudinal do fruto do dendezeiro.	29
Figura 5 – Corte longitudinal do fruto da macaúba com identificação do epicarpo, mesocarpo, endocarpo e endosperma.	30
Figura 6 – Representação do fruto do ouricuri com duas respectivas partes.	31
Figura 7 – Estrutura da biomassa lignocelulósica	33
Figura 8 – Estrutura da celulose	34
Figura 9 – Principais componentes da hemicelulose.....	35
Figura 10 - Estruturas p-Coumaryl, coniferyl, e sinapyl e estruturas híbridas de ressonância de radicais fenoxi produzidos pela oxidação de coniferyl.	36
Figura 11 – Estrutura polimérica de fenilpropano da lignina.	37
Figura 12 – representação do mecanismo de uma pirolise de partícula de biomassa.	42
Figura 13 - Principais componentes obtidos a partir de pirólise de matéria-prima lignocelulósica.....	45
Figura 14 - Estrutura anatômica da unha.....	53
Figura 15 – (A) Avaliação dos discos de vários antibióticos usando a técnica de disco difusão em ágar; (B) Avaliação de extrato de plantas contra bactérias pelo método de difusão em poços.....	57
Figura 16 – (A) Placa com 96 poços para microdiluição; (B) Esquema do ensaio de microdiluição em poços onde a coluna 12 é referente a amostra padrão e a sequência de soluções de 1 a 11 (colunas) e A – H (linhas) são as diluições do antimicrobiano em concentrações conhecidas.	58
Figura 17 - Quantitativo de patentes em relação à Classificação Internacional.....	59
Figura 18 - Número de patentes por depositante.....	60
Figura 19 – Número de patentes depositadas por ano.....	61
Figura 20 - Documentos publicados por ano.....	62
Figura 21 - Relação das publicação em relação aos países de origem.....	62
Figura 22 – Documentos por áreas contempladas.....	63
Figura 23 - Fluxograma referente as etapas desenvolvidas na metodologia do presente trabalho.....	64
Figura 24 – Despolpadora vertical.....	66
Figura 25 - Moinho de rolos a) Vista lateral; b) Vista frontal.....	67
Figura 26 – Biomassas após o tratamento físico A) Endocarpo do ouricuri; B) Endocarpo do dendê; C) Endocarpo do coco; (D) Endocarpo da macaúba; (E) Semente de açaí e (F) Eucalipto.....	68
Figura 27 - Desenho esquemático da unidade de pirólise constituído por (A) Controlador de temperatura e taxa de aquecimento; (B)Reator de pirólise (C) Manda de aquecimento (D)	

Sistema de condensação em série; (E) Coletor do produto líquido da pirólise; (F) Bomba de vácuo.....	72
Figura 28 - Placa inoculada para o teste de difusão por poço	76
Figura 29 – Análise termogravimétrica da semente de açaí (S.A), do endocarpo do coco (EC), do endocarpo do dendê (ED), do eucalipto (EU), endocarpo da macaúba (EM), endocarpo do ouricuri (EO).	81
Figura 30 – Espectros de infravermelho para o endocarpo da macaúba, do ouricuri, semente de açaí, endocarpo do coco, endocarpo do dendê e eucalipto.....	84
Figura 31 - Rendimento em produto líquido da pirólise, biochar e gases não condensáveis para temperaturas de 400 °C e 600°C, taxas de aquecimento de 10 °C/min e 50 °C/min e tempo de residência de 1h e 2h.	88
Figura 32 - Rendimento em produto líquido (PL) do endocarpo do coco predito pelo modelo versus os valores observados experimentalmente.....	90
Figura 33 - Superfície de resposta para rendimento em produto líquido do endocarpo do coco em função da taxa de aquecimento e do tempo.....	90
Figura 34 – Rendimentos dos produtos da pirólise de diversas biomassas lignocelulósicas. ..	91
Figura 35 - Rendimentos de fase aquosa (extrato pirolenhoso) e fase orgânica (bio-óleo) a partir da pirólise de diferentes biomassas.	92
Figura 36 – Cromatograma de corrente iônica total (TIC) para o extrato pirolenhoso do endocarpo do coco (EP-CO) a partir da pirólise numa temperatura de 400 °C, taxa da aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 2h.....	93
Figura 37 - Cromatograma de corrente iônica total (TIC) para o extrato pirolenhoso do endocarpo do dendê (EP-DE) numa temperatura de 400 °C, taxa da aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 2h.	94
Figura 38 - Cromatograma de corrente iônica total (TIC) para o extrato pirolenhoso do endocarpo da macaúba (EP-MA) numa temperatura de 400 °C, taxa da aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 2h.	94
Figura 39 - Cromatograma de corrente iônica total (TIC) para o extrato pirolenhoso do endocarpo do ouricuri (EP-OU) numa temperatura de 400 °C, taxa da aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 2h.	94
Figura 40 - Cromatograma de corrente iônica total (TIC) para o extrato pirolenhoso do eucalipto (EP-EU) numa temperatura de 400 °C, taxa da aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 2h.	95
Figura 41 – Cromatograma de corrente iônica total (TIC) para o extrato pirolenhoso da semente de açaí (EP-SA) numa temperatura de 400 °C, taxa da aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 2h.	95
Figura 42 - . Distribuição das áreas encontradas na GC/qMS dos compostos obtidos na pirólise do (EP-CO), (EP-DE), (EP-MA), (EP-OU), (EU) e (EP-SA) em termos de área relativa (%).	100
Figura 43 – Distribuição dos compostos tentativamente identificados nos extratos pirolenhosos do endocarpo do coco (EP-CO), do dendê (EP-DE), da macaúba (EP-EM), do ouricuri (EP-OU), do eucalipto (EU) e da semente de açaí (EP-S.A).	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Oferta mássica de biomassa por resíduos agrícolas, agroindustriais e silvicultura em milhões de toneladas.	26
Tabela 2 – Composição química de diferentes biomassas lignocelulósicas.....	37
Tabela 3 - Composição elementar de diferentes biomassas calculadas em base seca e expressas em porcentagem.	38
Tabela 4 - Composição imediata de diferentes biomassas em base seca expressas em porcentagem	39
Tabela 5 - Principais tipos de pirólise e rendimentos obtidos a partir de diferentes condições de processo.	40
Tabela 6 - Variáveis para estudo da pirólise de biomassas residuais.	65
Tabela 7 - Planejamento fatorial completo 2 ³	65
Tabela 8 - Análise de densidade para diferentes biomassa lignocelulósicas.....	77
Tabela 9 - Composição elementar das biomassas	78
Tabela 10 - Análise imediata da biomassa de diversos materiais lignocelulósicos.	79
Tabela 11 – Relação dos eventos de perda de massa para análise termogravimétrica do endocarpo do coco (EM-CO), do endocarpo do dendê (EN-DE), do endocarpo do ouricuri (EM-OU) e semente de açaí (SE-AC).	83
Tabela 12 – Identificação de grupos funcionais de biomassas residuais a partir de espectroscopia de infravermelho pela transformada de Fourier.	86
Tabela 13 – Rendimentos em produto líquido para a pirólise do endocarpo do coco sob diferentes condições.	86
Tabela 14 –Tabela de efeitos para o planejamento fatorial completo 2 ³ da pirólise do endocarpo do coco.....	87
Tabela 15 - Tabela ANOVA para o modelo estatístico da Equação 1.	89
Tabela 16 – Distribuição dos compostos majoritários em termos de área percentual tentativamente encontrados no extrato pirolenhoso de diferentes biomassas investigados por GC/qMS.	96
Tabela 17 – Teste de difusão em ágar por poços com extrato pirolenhoso de endocarpo de ouricuri para fungos e bactérias causadores de onicomioses.	102
Tabela 18 – Teste de susceptibilidade a antimicrobianos para o extrato pirolenhoso do ouricuri (EP-OU), dendê (EP-DE), eucalipto (EP-EU), coco (EP-CO), semente de açaí (EP-S.A) e macaúba (EP-MA).....	103
Tabela 19 – Resultados dos produtos da pirólise para o planejamento fatorial completo 2 ³ a partir do endocarpo do coco.	119
Tabela 20 - Compostos tentativamente identificados por GC/MS na fase aquosa obtida a partir da pirólise do endocarpo do coco (EP-CO) na temperatura de 400 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.	120
Tabela 21 – Compostos tentativamente identificados por GC/MS na fase aquosa obtida a partir do extrato pirolenhoso do endocarpo do dendê(EP-DE) na temperatura de 400 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	121

Tabela 22 - Compostos tentativamente identificados por GC/MS na fase aquosa obtida a partir do extrato pirolenhoso do endocarpo da macaúba (EP-MA) na temperatura de 400 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	123
Tabela 23 - Compostos tentativamente identificados por GC/MS na fase aquosa obtida a partir do extrato pirolenhoso do endocarpo do ouricuri (EP-OU) na temperatura de 400 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	125
Tabela 24 - Compostos tentativamente identificados por GC/MS na fase aquosa obtida a partir do extrato pirolenhoso do eucalipto (EP-EU) na temperatura de 400 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.	127
Tabela 25 - Compostos tentativamente identificados por GC/MS na fase aquosa obtida do extrato pirolenhoso da semente do açaí (EP-SA) na temperatura de 400 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min	129
Tabela 26 – Classe de compostos tentativamente indetificados por GC/qMS no extrato pirolenhoso do endocarpo do coco (EP-CO).....	130
Tabela 27 - Classe de compostos tentativamente indetificados por GC/qMS no extrato pirolenhoso do endocarpo de dendê (EP-DE).....	132
Tabela 28 - Classe de compostos tentativamente indetificados por GC/qMS no extrato pirolenhoso do endocarpo da macaúba (EP-MA).	133
Tabela 29 - Classe de compostos tentativamente indetificados por GC/qMS no extrato pirolenhoso do endocarpo de ouricuri (EP-OU).	135
Tabela 30 - Classe de compostos tentativamente indetificados por GC/qMS no extrato pirolenhoso do eucalipto (EP-EU).	137
Tabela 31 - Classe de compostos tentativamente indetificados por GC/qMS no extrato pirolenhoso da semente de açaí (EP-SA).	138

LISTA DE ABREVIACÕES

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BHI	<i>Brain Heart Infusion</i>
CC	Controle de crescimento
CE	Controle de Esterilidade
CECA	Centro de Ciências Agrárias
CG-MS	Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de Massas
CLSI	<i>Clinical and Laboratory Standards Institute</i>
CN	Controle Negativo
CNH	Análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio
DAD	<i>Diody Array Detector</i>
DMSO	Dimetilsulfóxido
ELL	Extração Líquido-Líquido
EP-CO	Extrato pirolenhoso do endocarpo do coco
EP-DE	Extrato pirolenhoso do endocarpo do dendê
EP-EU	Extrato pirolenhoso do endocarpo do eucalipto
EP-MA	Extrato pirolenhoso do endocarpo da macaúba
EP-OU	Extrato pirolenhoso do endocarpo do ouricuri
EP-SE	Extrato pirolenhoso do endocarpo da semente de açaí
FFND	Fungos Filamentosos Não-Dermatófitos
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GC - FID	Cromatografia Gasosa Acoplada a um Detector por Ionização de Chamas
GC x GC	cromatografia gasosa bidimensional
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
	Sociedade Internacional de Micologia Humana e Animal do ingl <i>International</i>
ISHAM	<i>Society for Human & Animal Mycology</i>
MIC	Concentração Mínima Inibitória
MS	Espectrômetro de Massas
NBR	Norma Brasileira
PCA	Análise de Componentes Principais
PL	Produto líquido

PV	Vinagre pirolítico
RID	Índice Refrativo Diferencial
SIDA	Síndrome da Imunodeficiência Adquirida
SIM	<i>Single Ion Monitoring</i>
TG	Análise Termogravimétrica
TIC	corrente iônica total
TSA	Teste de Susceptibilidade a Antimicrobianos
UV	Ultravioleta
ZSM	<i>Zeolite Socony Mobil</i>

SUMÁRIO

ABSTRACT	10
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	13
CAPÍTULO 1	20
1 INTRODUÇÃO	20
1.1 OBJETIVOS	23
1.1.1 Geral	23
1.1.2 Específicos	23
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1 Biomassa	24
2.1.1 Semente de Açaí	27
2.1.2 Endocarpo do coco	27
2.1.3 Endocarpo do dendê	28
2.1.4 Endocarpo da macaúba	30
2.1.5 Endocarpo do ouricuri	31
2.1.6 Eucalipto	32
2.2 Composição da biomassa	32
2.2.1 Celulose	33
2.2.2 Hemicelulose	34
2.3 Conversão térmica da biomassa	39
2.3.1 Pirólise da biomassa	40
2.3.1.1 Produto líquido da pirólise	44
2.3.2 Cromatografia como técnica analítica para identificação de compostos do produto líquido da pirólise	45
2.3.2.1 Cromatografia gasosa	46
2.4 Aplicações do extrato pirolenhoso	49
2.4.1 Aplicação do extrato pirolenhoso no tratamento de onicomicoses	52
2.4.1.1 Estrutura dos microrganismos	55
2.4.2 Testes de suscetibilidade aos antimicrobianos (TSA)	56
2.5 Levantamento prospectivo da aplicabilidade da fase aquosa da pirólise em fungos	58
3 METODOLOGIA	64

3.1	Planejamento experimental fatorial completo 2 ³	65
3.2	Obtenção e preparo da matéria-prima.....	66
3.3	Caracterização das biomassas	68
3.3.1	Densidade aparente.....	68
3.3.2	Análise elementar	69
3.3.3	Análise imediata	69
3.3.3.1	Teor de Umidade em Base Úmida (TBU) (%)	69
3.3.3.2	Teor de Materiais Voláteis.....	70
3.3.3.3	Determinação do Teor de Cinzas.....	70
3.3.3.4	Teor de carbono fixo.....	71
3.3.4	Análise termogravimétrica (TGA/DTG)	71
3.3.5	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	71
3.4	Processo de pirólise	72
3.5	Análises cromatográficas	73
3.5.1	Extração Líquido-Líquido (LLE) da fase aquosa do produto líquido da pirólise 73	
3.5.2	Preparo de amostras para injeção em GC/MS	74
3.5.3	Condições cromatográficas para CG/MS	74
3.6	Realização dos testes de susceptibilidade a antimicrobianos	75
3.6.1	Cultivo dos microrganismos para testes de inibição	75
3.6.2	Teste de difusão em ágar por poço	76
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
4.1	Caracterização da biomassa	77
4.1.1	Densidade aparente.....	77
4.1.2	Análise elementar	78
4.1.3	Análise imediata	79
4.2	Análise termogravimétrica (TGA/DTG)	81
4.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	84
4.4	Resultados do planejamento experimental 2 ³ para o endocarpo do coco	86
4.5	Caracterização cromatográfica do extrato pirolenhoso	93
4.6	Testes de suscetibilidade a antimicrobianos (TSA).....	102
5	CONCLUSÕES.....	106
6	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	107

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
ANEXO I.....	119
ANEXO II	120

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O uso da biomassa como fonte renovável de produtos químicos e biocombustíveis tem se tornado mais evidente, sobretudo por razões ambientais e sustentáveis (JI-LU; WEI-MING; NA-NA, 2008; OZBAY; et al., 2008). Na esfera econômica, a química fina, desenvolvida a partir de processos térmicos tem sido representativa, sobretudo, pela participação estratégica em setores como agronegócio, farmacêutico, automotivo e na construção civil (VAZ JR., 2017). Dentre os recursos de biomassa que podem ser processados para estes fins estão os resíduos florestais, cultivos energéticos, resíduos orgânicos, resíduos agrícolas, dentre outros (NOR et al., 2012).

De acordo com Paula et al. (2011), a América Latina tem o maior potencial de produção de biomassa do mundo que atende o setor alimentício e conseqüentemente uma geração considerável de resíduos. O Brasil é um eventual gerador de resíduos a partir de biomassa, devido sobretudo a sua extensão territorial e biodiversidade. Segundo o Ministério de Minas e Energia, o Brasil tem investido ao longo dos anos na produção de energia a partir da biomassa, apontando 30,9% da oferta interna de energia para o ano de 2016 neste segmento, comparado aos 25,1% da oferta de 2015 (MME, 2017).

Dentre as biomassas lignocelulósicas que geram uma quantidade considerável de resíduos no processamento estão culturas como coqueiro (*Cocos nucifera* L.), o dendezeiro (*Elaeis guineensis* Jacq.), eucalipto (*Eucalyptus* sp.), a macaúba (gênero *Acrocomia*), o ouricuri (*Syagrus coronata*) e a semente de açaí (*Euterpe oleracea* Mart). Além disso, essas culturas estão disponíveis em grandes proporções distribuídas em diferentes regiões do país (ANDRADE et al., 2004; ANTONIO; DE QUEIROZ; JÚNIOR, 2001; BOARI, 2008; LORENZI; NEGRELLE, 2006; MELLO; REZENDE, 2013).

A biomassa pode ser convertida em energia e numa variedade de produtos de alto valor agregado por diversos processos, dentre eles o fermentativo e a degradação térmica. A fermentação, em geral, é muito seletiva e gera quantidade discreta de produtos. Já os processos térmicos resultam em múltiplos compostos com estruturas mais complexas e com diferentes

aplicações, podendo estes serem potencializados pelo uso de catalisadores inorgânicos (BRIDGWATER, 2012).

Das rotas térmicas empregadas para o processamento da biomassa, pode-se mencionar a pirólise que consiste na degradação irreversível da matéria-prima na ausência de oxigênio, gerando compostos de cadeias menores, sendo uma fração volátil como gases, vapores e componentes do alcatrão; uma fração sólida denominada bio-carvão e uma fração líquida (VELDEN et al., 2010). Neste processo, parte da matéria-prima é reduzida a carbono, enquanto a outra é oxidada e hidrogenada de modo a gerar compostos fenólicos, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, dentre outros. Os mecanismos de rompimento das macromoléculas envolve reações de desidratação, desidrogenação, aromatização coqueificação e condensação (BRIDGWATER, 2012; DEMIRBAS, 2011; KLASS, 1998).

O produto líquido da pirólise apresenta duas fases sendo uma delas orgânica, chamada de bio-óleo, uma mistura multicomponente, densa e escura e com capacidade de combustão semelhante ao diesel de petróleo. A outra fase chamada de aquosa, ou extrato pirolenhoso, é proveniente de diversas reações, dentre elas, desidratação e apresenta muitos compostos oxigenados de maior polaridade que os da fase orgânica como fenóis, ácidos orgânicos, cetonas, aldeídos, dentre outros (QI, 2007).

Devido à complexidade da mistura de compostos presente na fase aquosa, algumas técnicas de separação e identificação podem ser utilizadas como a Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de Massas (GC/MS), importante na identificação de compostos voláteis (COLLINS; BRAGA; BONATO, 1997). Para caracterização via GC/MS, que permite a análise de compostos de alta volatilidade, é necessário o emprego de técnicas que separem os componentes de interesse do produto líquido como a Extração Líquido-Líquido (ELL – do inglês *Liquid-Liquid Extraction*), cujo objetivo é extrair os analitos por meio da interação destes com solventes de polaridade semelhante (COLLINS; BRAGA; BONATO, 1997; HE & LEE, 1997).

A literatura apresenta algumas aplicações para o extrato pirolenhoso, dentre as quais estão a utilização como fungicida, herbicida e inseticida em culturas orgânicas, insumo na indústria química e farmacêutica. Na agricultura é utilizado como adubo, acentuando a produtividade e promovendo o enraizamento e resistência das plantas além de aumentar o teor de açúcares solúveis nos frutos, conferindo sabor mais acentuado (SILVA et al., 2017; THEAPPARAT; LEELASUPHAKUL, 2015; YAHAYU et al., 2017).

A partir da ampla aplicação do extrato pirolenhoso em cultura de fungos, surgiu a necessidade, nesse trabalho, de estudar a atividade antifúngica desses extratos em microrganismos patológicos, mais especificamente os causadores da onicomicoses. Se trata de um termo genérico para descrever uma micose na superfície cutânea na unidade ungueal, sendo uma das onicopatias mais frequentes do mundo (GHANNOUM et al., 2000; PIRACCINI & ALESSANDRINI, 2015). Os agentes causadores mais comuns são os fungos dermatófitos, leveduras e fungos filamentosos não-dermatófitos (ARRESE & PIÉRARD, 2003). Dos medicamentos disponíveis atualmente mais empregados para o tratamento, estão listados terbinafina, miconazol, fluconazol, itraconazol, clotrimazol e ciclopirox, com a administração podendo por via tópica, como cremes, soluções e esmaltes e/ou via oral, podendo desencadear efeitos adversos como distúrbios intestinais, hepatotoxicidade, pancitopenia (BARAN & KAOUKHOV, 2005; MISHRA et al., 2005).

Dessa forma, a presente dissertação visou estudar a pirólise de diversas biomassas como o endocarpo do coco, endocarpo do dendê, endocarpo da macaúba, endocarpo do ouricuri, eucalipto e semente de açaí, sob diferentes condições de processo. Os extratos pirolenhosos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e aplicados em testes de suscetibilidade a antimicrobianos para avaliar sua atividade frente a fungos e bactérias causadores da onicomicoses.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Este trabalho tem como objetivo a identificação de compostos do extrato pirolenhoso de diferentes biomassas utilizando cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e a verificação da atividade antimicrobiana da fase aquosa do produto líquido da pirólise.

1.1.2 Específicos

- Caracterizar as biomassas endocarpo do coco, endocarpo do dendê, endocarpo da macaúba, endocarpo do ouricuri, eucalipto e semente de açaí através da determinação de material lignocelulósico, TGA/DTG, FTIR, densidade aparente, umidade, análise elementar e análise imediata;
- Realizar um planejamento experimental completo 2³ para a execução dos experimentos a partir do endocarpo do coco sob diferentes condições de processo como temperatura (400 e 600 °C), taxa de aquecimento (10 e 50 °C/min) e tempo de residência (1 e 2h) para obtenção do extrato pirolenhoso;
- Pirolisar o endocarpo de dendê, endocarpo de macaúba, endocarpo de ouricuri, eucalipto e semente de açaí na melhor condição de processo definida a partir da condição otimizada do planejamento para o maior rendimento em extrato pirolenhoso;
- Caracterizar, identificar e comparar os diferentes compostos dos extratos pirolenhos por meio da técnica de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC/MS);
- Verificar a atividade antimicrobiana dos extratos pirolenhos em microrganismos causadores de onicomicoses.

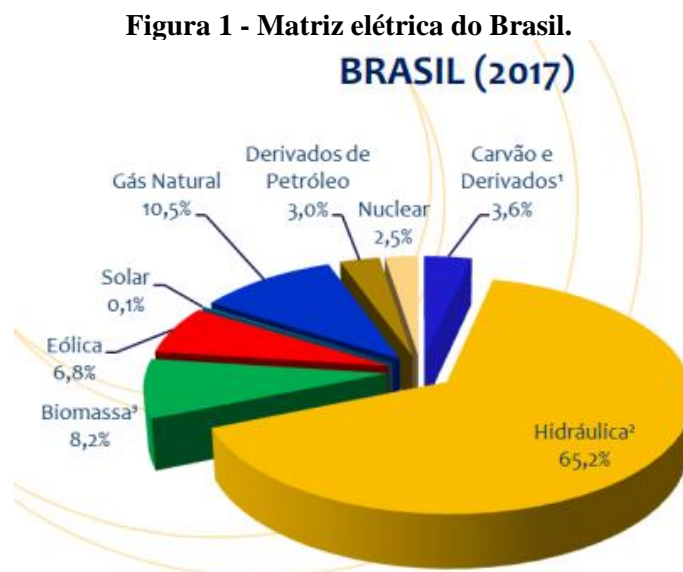
CAPÍTULO 2

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Biomassa

A biomassa consiste de um material orgânico constituído principalmente por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Algumas apresentam enxofre em menores proporções e podem carregar quantidades expressivas de espécies inorgânicas (DHYANI & BHASKAR, 2018; PARK et al., 2012; YAMAN, 2004). Nesses materiais, a concentração de cinzas, devido a presença dos compostos inorgânicos pode variar de 1%, para madeiras moles e 15% para biomassas herbáceas e resíduos agrícolas (DHYANI & BHASKAR, 2018; YAMAN, 2004).

De acordo com Karekesi et al. (2005) a biomassa pode ser classificada como tradicional, quando associada à combustão direta dos materiais; biomassa aperfeiçoada, quando relacionada a tecnologias mais eficientes que a combustão direta, como o emprego de fornos e fogões e biomassa moderna quando se trata de tecnologias avançadas de conversão desse conteúdo em eletricidade ou biocombustível. Na matriz elétrica brasileira, a participação da biomassa chegou a 8,2% em 2017 (Figura 1), segundo dados do Balanço Energético Nacional (EPE, 2018).



Fonte:(EPE, 2018) .

Onde,

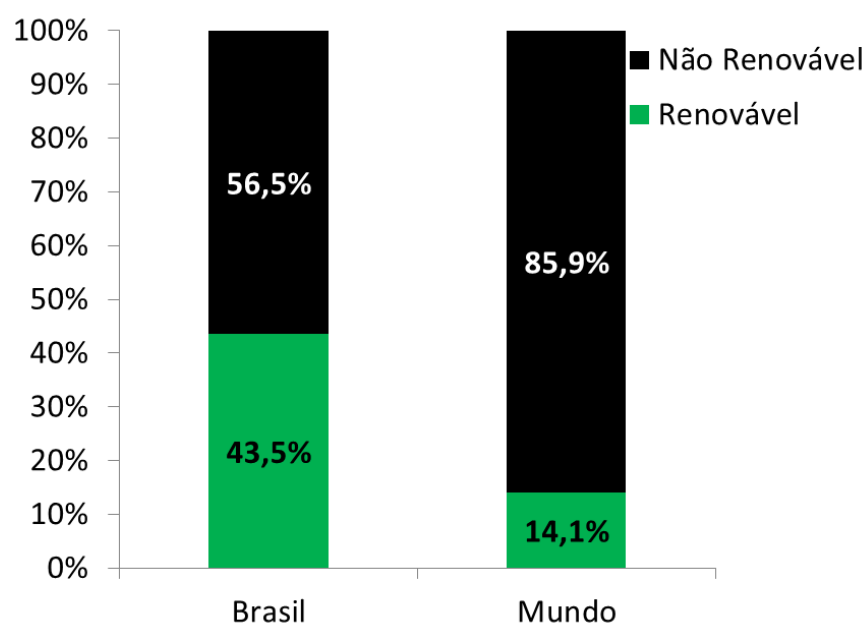
¹Inclui gás de coqueria

²Inclui importação de eletricidade

³Inclui lenha, bagaço de cana, lixívia e outras recuperações

Na matriz energética mundial percebe-se a predominância da utilização dos combustíveis fósseis como fonte de energia, com domínio do petróleo e derivados, seguido do carvão mineral e gás natural. No que se refere a matriz energética brasileira, prevalece o uso em maior proporção de petróleo e derivados (36,5%) e gás natural (12,3%). Entretanto, o Brasil é um dos países cujo uso de fontes renováveis na matriz é mais expressivo, dentre elas a biomassa, conforme a Figura 2 (MATOS; SOARES; LOUREIRO, 2017).

Figura 2 - Representação do consumo de fontes renováveis da matriz energética do Brasil e do mundo.



Fonte: (MATOS; SOARES; LOUREIRO, 2017).

Segundo Massola e Maziero (2017), o Brasil é um grande produtor de biomassa, com uma projeção de 1,4 milhões de toneladas para o ano de 2030, onde grande parte da biomassa produzida advém do setor agrícola, conforme a Tabela 1. Tem ainda, condições sustentáveis e viável economicamente para consumo próprio e subsidiar outros países.

São inúmeros os recursos de biomassa disponíveis, dentre os quais estão os materiais naturais e derivados, como espécies lenhosas e herbáceas, resíduos de madeira, bagaço, resíduos

de papel, resíduos sólidos urbanos, serragem, resíduos de animais, plantas aquática, resíduos agrícolas e industriais dentre outros (NOR et al., 2012; YAMAN, 2004).

Tabela 1 - Oferta mássica de biomassa por resíduos agrícolas, agroindustriais e silvicultura em milhões de toneladas.

	2005	2010	2015	2020	2030
Soja	185	251	302	359	482
Milho	176	251	304	361	485
Arroz (palha)	57	59	62	66	69
Cana-de-açúcar	60	73	100	119	160
Cana-de-açúcar (bagaço)	58	70	97	115	154
Arroz (casca)	2	2	3	3	3
Lixívia	13	17	21	25	34
Madeira	6	8	10	12	16
Florestas energéticas	13	30	31	43	46
Madeira excedente	13	30	31	43	46

Fonte: (MASSOLA & MAZIERO, 2017).

Em termos de *commodities* agrícolas e de culturas extrativistas, o Brasil é um dos maiores produtores do mundo, gerando grande quantidade de resíduos, que podem, de maneira efetiva, serem transformados em energia e outros produtos químicos de relevância por meio da conversão da biomassa (FORSTER-CARNEIRO et al., 2013). O aproveitamento dos resíduos da agricultura está previsto na Lei Federal nº 8.171/91, como também está amparado pela resolução do Conama nº 316/2002, que dispõe dos resíduos agrícolas e da silvicultura que podem ser encaminhados para o tratamento térmico (BRASIL, 1991).

Entende-se por resíduos agroindustriais, materiais ricos em celulose, hemicelulose e lignina oriundos de processo agrícolas e industriais diariamente, como folhas, raízes, talos, cascas, bagaço, resíduos de palhas, sementes, resíduos de madeira e de origem animal. Por ano, são geradas toneladas, grande parte renovável, de resíduos com grande potencial de aproveitamento e que não competem com o setor de alimentos (VIEIRA et al., 2013). Dessa forma, os resíduos agroindustriais são uma alternativa promissora para a produção de energia mais limpa e a garantia da diminuição dos impactos ambientais (FERNANDEZ et al., 2017).

Alguns desses resíduos têm sido estudados utilizando a tecnologia de pirólise para conversão termoquímica como palha de cevada palha (ZHU et al., 2015), bamboo (CHEN et al., 2015a), casca de eucalipto (CHEN et al., 2015b), farelo de mamona (DOUMER et al., 2015), casca de arroz, caroço de pêssego, serragem de eucalipto (DINIZ et al., 2004), casca do

coco e resíduos de café (BISPO, 2018), semente de mangaba (SANTOS, 2014). Outros resíduos agroindustriais de interesse como a semente de açaí, o endocarpo do coco, o endocarpo do dendê, o endocarpo da macaúba, o endocarpo do ouricuri e o eucalipto serão abordados neste estudo.

2.1.1 Semente de Açaí

O *Euterpe oleracea*, chamado pelo nome popular de açaí, é uma palmeira comum nas Américas central e do sul. Pertence à família e gênero *Euterpe*, como a *Euterpe oleracea*, *Euterpe edulis* e *Euterpe precatória* (POULOSE et al., 2012). No Brasil, o fruto é comum na região norte que detém 91,9% da produção, chegando a 215.609 toneladas em 2016. O estado do Pará se destaca como maior produtor nacional, com 61,2% (IBGE, 2016).

O açaí da espécie *E. oleracea* Mart. é uma fruta exótica que, muda de verde para roxa quando amadurece, com uma única semente e 13-15% de polpa comestível (SCHAUSS et al., 2006). Ribeiro (2014) descreve o fruto como arredondado, com 1-2 cm de diâmetro e um peso médio de 0,8 a 2,3g. O epicarpo e o mesocarpo são as partes comestíveis do fruto.

A parte interna do açaí, o caroço, é uma semente oleaginosa com pequeno endosperma sólido ligado a uma polpa (LEMO et al., 2008). O caroço do açaí acabou se tornando um resíduo de processo, representando cerca de 83% da produção, para o qual poucas tecnologias de aproveitamento foram desenvolvidas, tornando-o, portanto, uma problemática ambiental. Somente a cidade de Belém consome cerca de 440 mil quilos do fruto por dia gerando mais de 365 quilos de resíduo, dentre os quais está o caroço (IBGE, 2016).

2.1.2 Endocarpo do coco

O *Coco Nucifera* Lin, como é chamado o coco pertence à família *Palmae* com origem no continente asiático e presente em cerca de 85 países (Figura 3). Considerada multifuncional, a planta produz água, albúmem sólido e óleo amplamente explorados na indústria de alimentos, dos quais derivam mais de 100 produtos diferentes. Se desenvolve bem em solo arenoso, alta incidência solar, regiões com índices pluviométricos constantes e bem distribuídos (MANNER, 2010; SIQUEIRA; ARAGÃO; TUPINAMBÁ, 2002).

Figura 3 - Corte longitudinal do coco.



Fonte: Adaptado de (<https://rawfactoryflavor.com/online-store/coconut/>).

O Brasil é 4º maior produtor de coco do mundo com 2,8 milhões de toneladas por ano, disputando com as Índias, Filipinas e Indonésia e a aparece como o país mais produtivo com cerca de 11,21 toneladas de coco por hectare (MARTINS; ALVES; JÚNIOR, 2014). Nas cidades litorâneas do Brasil o coco é consumido em altas quantidades sendo 85% sendo comercializado como coco seco para produção de alimentos e culinária e 15% é destinado a extração de água.

Segundo Rosa et al. (2001), a quantidade de resíduos gerados a partir desse material é bastante volumosa, dentre estes resíduos estão a casca e as fibras que correspondem a 90% do peso bruto do fruto. O endocarpo representa 21% dos resíduos e possui altos valores de carbono e lignina (DUARTE et al., 2017). Dados da (MARTINS; JESUS JR, 2014) atestam que mais de 2 milhões de toneladas de resíduos de coco foram geradas em 2014, sendo esse material disposto em lixões a céu aberto. Para reduzir os impactos ao meio ambiente, algumas estratégias têm sido empregadas para processar estes resíduos, como o estudo energético da fibra do coco e o estudo dos produtos da pirólise dessa biomassa proposto por (PAZ et al., 2018), bem como o estudo do comportamento da pirólise de casca de coco verde em reator de leito fixo desenvolvido por (AGRIZZI, 2018).

2.1.3 Endocarpo do dendê

O dendezeiro é uma planta oleaginosa da família *Palmae*, monocotiledônea, conhecida do meio científico como *Elaeis guineenses* Jacq. (MORCILLO et al., 2007). É natural de Guiné Bissau, localizada na costa ocidental da África. Apresenta apenas duas espécies sendo uma nativa das américas (*Elaeis oleífera*) e outra africana (*Elaeis guineenses* Jacq.). Outros nomes

mais populares estão associados a planta como palma-de-guiné, dendem, coqueiro de dendê e seu fruto é conhecido como dendê. Acredita-se que o dendezeiro foi introduzido no Brasil ainda no século XVI quando os navios negreiros traziam escravos oriundos principalmente de Angola e Moçambique (CHAVEZ, 1984).

O fruto do dendezeiro é formado por uma pele externa chamada de epicarpo, uma polpa comestível que contém óleo numa matriz fibrosa denominada mesocarpo, uma parte central no formato de concha, o endocarpo, e o anel que contém um material oleoso diferente do óleo da palma, como apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Corte longitudinal do fruto do dendezeiro.



Fonte: (PROJETO OÁSIS DO SERTÃO, 2018).

Em termos de produção, a planta inicia o processo após três anos de plantio e a produtividade acontece ao longo do ano com duração de 25 anos consecutivos. A produção mundial atual está estimado em 63 milhões de toneladas de óleo de palma bruto por ano, ou 36% do total produção mundial de óleo vegetal (BRASIL, 2018). A Malásia e a Indonésia são responsáveis por 85% da produção mundial e o Brasil aparece como o 5º maior produtor com 265 mil hectares plantados, sendo o Pará responsável por 85% dessa produção com 207 mil ha (ABRAPALMA, 2018).

Do dendê é possível se obter diversos produtos aplicados à culinária, produtos oleoquímicos e aplicados à medicina (SOUZA, 2000). O processamento do dendê gera uma quantidade alarmante de resíduos. Os estudos de ONG et al. (2011) demonstraram que para o processamento de 250 kg de óleo, geram 220 kg de cachos vazios, 120 kg de fibras, 50 kg de cascas e 260 kg de efluentes.

2.1.4 Endocarpo da macaúba

A macaúba é uma planta nativa das florestas tropicais da América do Sul, pertence à família *Arecaceae* e tem nome científico de *Acromonia aculeata*. Também é conhecida comumente como macaúva, coco-de-catarro, bacaiuva, coco-de-espinho, mucajá, mucajuba. Dos aspectos morfológicos, a planta apresenta altura entre 10 a 15 m, tronco cilíndrico, 20 a 30 cm de diâmetro, coberto de espinhos escuros e compridos. O fruto da macaúba tem aparência verde-amarelada, com 3,5 a 5,0 cm de diâmetro, a casca lenhosa, com polpa amarelada e fibrosa. A semente é envolvida por uma casca dura, o endocarpo, com aproximadamente 3 mm de espessura e agarrada à polpa. O endocarpo envolve uma semente oleosa e comestível, como mostra a Figura 5 (ANDRADE et al., 2006).

Figura 5 – Corte longitudinal do fruto da macaúba com identificação do epicarpo, mesocarpo, endocarpo e endosperma.



Fonte: Adaptado de (<https://aprobio.com.br/2018/03/05/os-20-beneficios-da-macauba-para-a-saude/>).

A *A. aculeata* apresenta alta produtividade após 4 anos de crescimento e mantém a produção por cerca de 100 anos. A floração da planta acontece o ano inteiro, sendo mais intensa nos meses de outubro a janeiro. Os frutos amadurecem nos meses de setembro a janeiro. É possível encontrar a palmácea macaúba em todo território nacional de forma mais expressiva em Minas Gerais, Goiás, São Paulo e Mato grosso do Sul (ANDRADE et al., 2006; MOTTA et al., 2002).

Segundo Coimbra e Jorge (2011), a macaúba é formada por 20% de casca, 40% de polpa, 33% de endocarpo e 7% de amêndoa. Autores como (SILVA; BARRICHELO; BRITO, 1986) caracterizaram o endocarpo da macaúba e obtiveram uma densidade de $1,161 \text{ g.cm}^{-3}$,

0,97% de cinzas, 36,6% de lignina, 52,6% de hemicelulose e 10,8% de extrativos. Se forem usadas as técnicas de cultivo adequadas, a produtividade da macaúba pode chegar a 30 toneladas por hectare, o que gera 10 toneladas por hectare de resíduo de endocarpo (CLEMENT & LLERAS PÉREZ; VAN LEEUWEN, 2005).

2.1.5 Endocarpo do ouricuri

A *Syagrus coronata* (Mart.) é uma planta pertencente à família *Arecaceae*, chamada popularmente de licuri, aricuri, coqueiro cabeçudo, licurizeiro, nicuri, uricuri e ouricuri. É endêmica de regiões secas e áridas como a caatinga. No Brasil é comum culturas da planta nas regiões central e oriental da Bahia, sul de Pernambuco, Norte de Minas e algumas regiões de Alagoas e Sergipe, como mostra a Figura 6 (BELVISO et al., 2013; SALLES et al., 2010).

Figura 6 – Representação do fruto do ouricuri com duas respectivas partes.



Fonte: Adaptado de (JÚNIOR, 2012).

A palmácea pode apresentar comprimentos de 6 a 10 metros, apresenta flores pequenas e amareladas na forma de cachos. Os frutos na fase verde, apresentam endosperma líquido e após o amadurecimento se solidifica originando as amêndoas. A produção de frutos ocorre o ano inteiro, com maior intensidade nos meses de março, junho e julho (CREPALDI et al., 2001).

O ouricuri tem grande importância socioeconômica nas regiões de plantio, sobretudo pelo aproveitamento dado as diversas partes da planta. Com as folhas é possível confeccionar sacolas, chapéus, vassouras, papel carbono e outros utensílios. A amêndoa, rica em óleo, é empregada na fabricação de cocadas, licores e leites, comum na culinária. Os resíduos de endocarpo são utilizados para a confecção de peças de artesanato. Por ser um resíduo de

biomassa o endocarpo do ouricuri tem sido apontado como fonte de combustível renovável, através da produção de carvão (BELVISO et al., 2013).

2.1.6 Eucalipto

O eucalipto é nativo da Austrália, Timor e Indonésia. Os primeiros plantios foram feitos no início do século XVIII, na Europa, na Ásia e na África. Um século mais tarde, chegou na Espanha, Índia, Brasil, Argentina e Portugal (PRYOR et. al., 1976).

As espécies do gênero *Eucalyptus* sp. recobrem cerca de 5,6 milhões de hectares no Brasil segundo dados do IBA. É possível encontrar plantações em praticamente todo território, sendo mais evidente em Minas Gerais, que possui atualmente a maior área plantada, São Paulo, Mato Grosso do Sul, Bahia, Rio grande do Sul e Paraná (IBA, 2016). Com os incentivos fiscais, desde a década de 60, buscou-se aumentar o volume de plantio em diversos estados e para diferentes finalidades. Na década de 80, começaram os trabalhos de melhoramento da qualidade do eucalipto por meio de combinações genéticas aumentando a produtividade e diminuindo o tempo de plantio (SILVA & BARRICHELO, 1986).

No estado de Alagoas, em 2015, a área plantada de eucalipto era cerca de 7106 ha. espalhados pelos municípios de Maceió, Atalaia, Capela, São José da Lage, Murici, Pilar, Paripueira, Coruripe, Japaratinga e Viçosa, todos localizados na mesorregião do leste alagoano (BRAINER & SANTOS, 2017). Dados de 2015 apontam que a área plantada no estado já supera os 10.000 ha (SILVA, 2017).

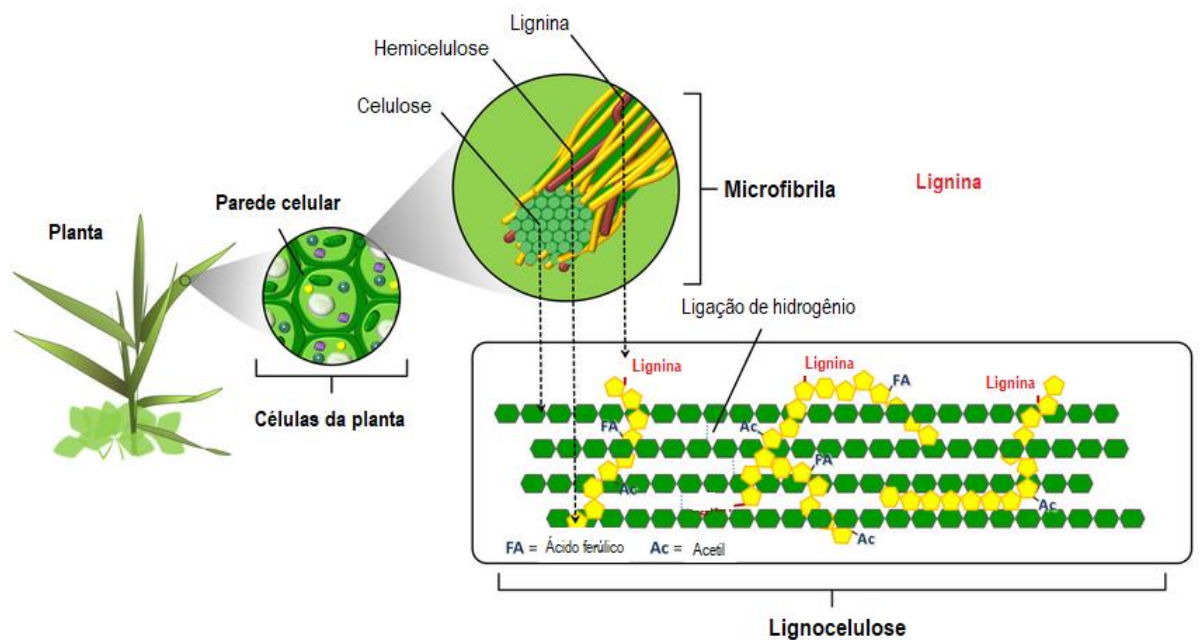
2.2 Composição da biomassa

Compreender a estrutura química e os principais componentes da biomassa é de extrema importância para o desenvolvimento de processos que visam a obtenção de produtos químicos de interesse. Dessa forma, a biomassa lignocelulósica pode ser descrita como uma fonte rica em carboidratos complexos, cujas frações principais são a celulose, a hemicelulose e a lignina, perfazendo cerca de 90% da biomassa seca total. Além disso, podem apresentar pequenas quantidades de extrativos orgânicos (lipídeos, proteínas, açúcares simples e amido) e minerais. Os extrativos orgânicos são intermediários no metabolismo das plantas apresentando-se como reserva de energia ou como função de defesa contra microrganismos e insetos. Podem ser extraídos por meio de solventes polares como água, álcoois e diclorometano ou ainda por

solventes apolares como tolueno e hexano (DEMIRBAS, 2007; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

A celulose apresenta-se como um componente importante da parede celular das plantas, conferindo resistência mecânica e química. A hemicelulose é um copolímero de açúcares C5 e C6 que também está presente na parede celular das plantas. A lignina é polímero de compostos aromáticos formado por processos biossintéticos que também tem função de proteção (HARMSSEN; HUIJGEN, 2010). A Figura 7 apresenta a estrutura dos principais componentes da biomassa lignocelulósica.

Figura 7 – Estrutura da biomassa lignocelulósica



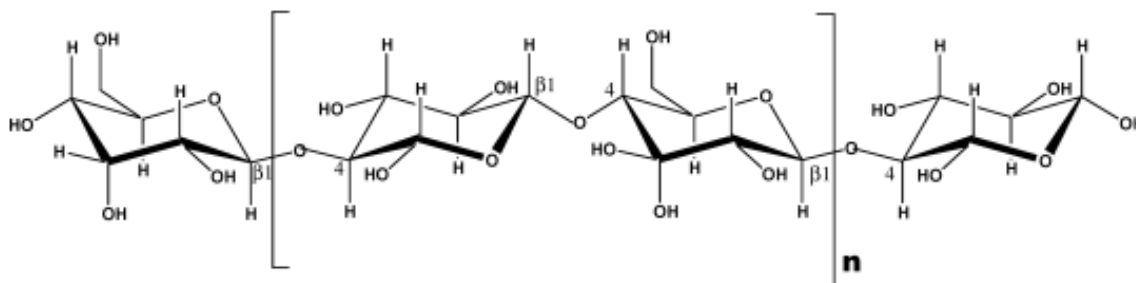
Fonte:(RIBEIRO et al., 2016).

2.2.1 Celulose

A celulose é um polímero linear de alto peso molecular formada por ligações do tipo β (1 \rightarrow 4)- D- glucopiranosose de unidades celobiose, que se trata da união de duas moléculas de D-glicose. As cadeias de celulose possuem entre 5.000 - 10.000 unidades de açúcar dependendo da origem vegetal e do grau de polimerização sofrido. Além disso, a degradação desse polímero ocorre entre 240-350 °C (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). A fórmula molecular da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$ e a estrutura do polímero é apresentado na Figura 8. O arranjo β (1 \rightarrow 4)

da molécula permite que hajam ligações de hidrogênio intra e intermoleculares pelas hidroxilas atribuindo ao polímero alta rigidez, uma estrutura ordenada e regiões cristalinas (HENDRIKS & ZEEMAN, 2009).

Figura 8 – Estrutura da celulose



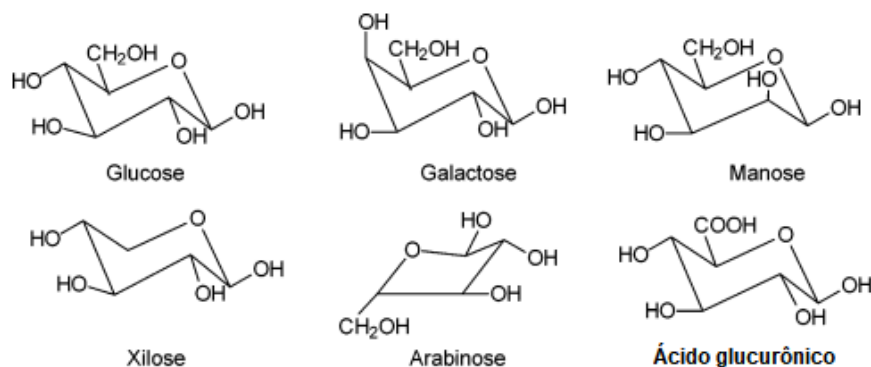
Fonte: (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

A celulose é relativamente higroscópica, absorvendo 8-14% de água sob condições normais. Entretanto, apresenta insolubilidade em água, condição que está fortemente relacionada ao grau de hidrólise alcançado. Sob altas temperaturas, uma quantidade de energia é fornecida ao sistemas e as ligações de hidrogênio são quebradas, tornando a estrutura cristalina solúvel (HARMSSEN & HUIJGEN, 2010).

Segundo Pérez (2004), os produtos da degradação da celulose são encontrados no produto líquido da pirólise, sendo comumente encontrados compostos fenólicos, ácido acético e o levoglucosano (1,6-anidro- β -D-glucopiranosse). Outros produtos formados em menor quantidade são acetonas, aldeídos e álcoois (STEFANIDIS et al., 2013).

2.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose é o segundo maior componente dos materiais lignocelulósicos. Trata-se de um heteropolissacarídeo composto por unidades de D-glucose, D-galactose, D-manose, D-xilose, L-arabinose, ácido 4-O-metil-glucurônico e resíduos de ácido D – galacturônico, como mostra a Figura 9. O polissacarídeo mais comum na hemicelulose é o xileno. Tem peso molecular inferior ao da celulose, uma vez que o grau de polimerização não excede as 200 unidades (HARMSSEN & HUIJGEN, 2010; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; SANTOS et al., 2012).

Figura 9 – Principais componentes da hemicelulose

Fonte: (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

Segundo Santos et al. (2012), a hemicelulose apresenta-se como um polissacarídeo amorfo, mais semelhante à celulose que a lignina. A junção da celulose com a hemicelulose forma a holocelulose. Apresenta ramificações em sua estrutura que interagem com a celulose conferindo estabilidade e flexibilidade. Além disso, Mohan, Pittman e Steele (2006) afirmam que a hemicelulose é insolúvel em água, mas se decompõe em temperaturas entre 200-260 °C. Os principais produtos formados na decomposição da hemicelulose são cetonas e fenóis (STEFANIDIS et al., 2013). Forma também o furfural, um composto instável que sofre reações secundárias, reagindo com compostos fenólicos presentes no líquido pirolenhoso e gerando, portanto, um líquido viscoso e insolúvel (PÉREZ, 2004).

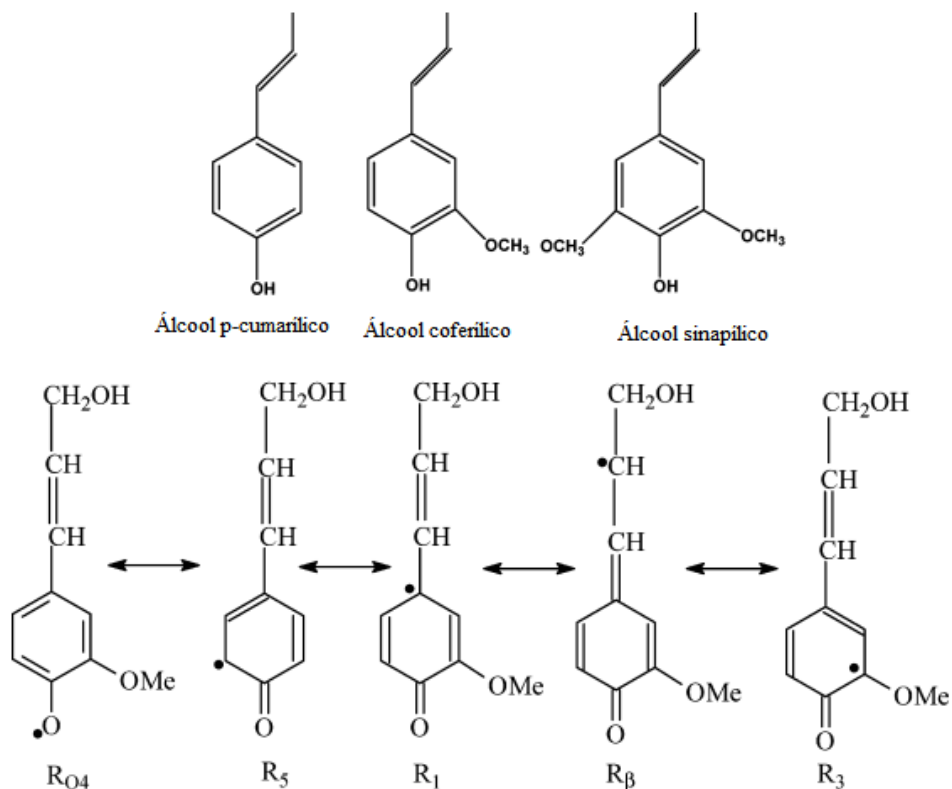
2.2.3 Lignina

Depois da celulose e da hemicelulose, a lignina é um dos polímeros mais abundantes na natureza e também constitui a parede celular das biomassas (HENDRIKS & ZEEMAN, 2009). É um heteropolímero tridimensional amorfo, composto por unidades de vários alcóois fenilpropílicos (álcool p-cumarílico, álcool coferílico e álcool sinapílico), conforme a Figura 10. Possui estrutura não homogênea podendo apresentar regiões amorfas e outras globulares (SANTOS et al., 2012).

Nas plantas, desempenha função estrutural, conferindo impermeabilidade e resistência contra ataques microbianos, bem como estresse oxidativo (HARMSSEN & HUIJGEN, 2010). Segundo Dhyani e Bhaskar (2018), a lignina está presente na camada externa das fibras, responsável pela rigidez e pela retenção das fibras de polissacarídeo. Afirmam ainda que as microfibrilas de celulose são revestidas com hemicelulose, cujos espaços vazios são preenchidos com lignina. A lignina desempenha um papel de ligação entre hemiceluloses e

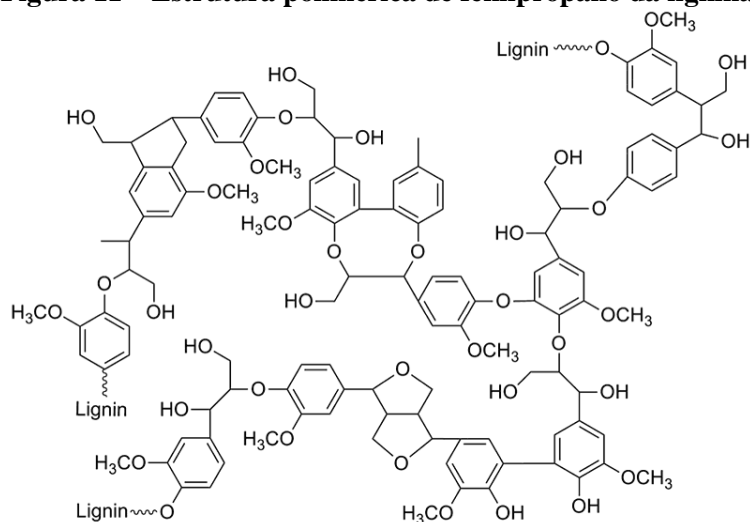
celuloses na parede celular. A estrutura específica da lignina varia conforme o tipo de biomassa e também de acordo com o método de extração.

Figura 10 - Estruturas p-Coumaryl, coniferyl, e sinapyl e estruturas híbridas de ressonância de radicais fenoxi produzidos pela oxidação de coniferil.



Fonte: (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

Os híbridos de ressonância do radical formado na oxidação do álcool coferílico ilustram as posições onde ocorrem as dimerizações dos radicais durante a formação de lignina. A decomposição da lignina ocorre entre 280-500 °C, produzindo fenóis através da clivagem de ligações éter e carbono-carbono (HARMSSEN & HUIJGEN, 2010; HENDRIKS & ZEEMAN, 2009; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). A pirólise dessa macromolécula gera produtos de diversos grupamentos orgânicos, a saber: metanol, ácido acético e os fenóis obtidos diretamente da matriz de lignina, como também muitos compostos aromáticos de alto valor agregado utilizado nas indústrias químicas (JR.; COUTO; ANNA, 2008; STEFANIDIS et al., 2013). A Figura 11 apresenta a estrutura da lignina.

Figura 11 – Estrutura polimérica de fenilpropano da lignina.

Fonte: (DHYANI & BHASKAR, 2018).

Os componentes da biomassa lignocelulósica apresentam-se em diferentes proporções a depender da natureza da matéria-prima, do tipo de tecido da planta, das fases e condições de crescimento (KHAN et al., 2008). Geralmente a composição das biomassas contém 31-65% de celulose, seguido de 0,15-38% de hemicelulose, 0,3-45% de lignina como mostra a Tabela 2 (NOR et al., 2012; SANTOS et al., 2012). A conversão da biomassa é dificultada, sobretudo, pela sua complexa estrutura morfologia e características químicas (HARMSSEN & HUIJGEN, 2010; NOR et al., 2012; SANTOS et al., 2012).

Tabela 2 – Composição química de diferentes biomassas lignocelulósicas.

BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	% CELULOSE	% HEMICELULOSE	%LIGNINA
Palha da cana	40-44	30-32	22-25
Bagaço da cana	32-48	19-24	23-32
Madeira dura	43-47	25-35	16-24
Madeira mole	40-44	25-29	25-31
Talo de milho	35	25	35
Espiga de milho	45	35	15
Algodão	95	2	0,3
Palha de trigo	32,4	41,8	16,7
Palha de arroz	43,3	26,4	16,3
Palha de milho	31	43	13
Fibra de coco	36-43	0,15-0,25	41-45
Fibra de bananeira	60-65	6-8	5-10
Palha de cevada	31-45	27-38	14-19

Fonte: (NOR et al., 2012; SANTOS et al., 2012).

Em se tratando de elementos químicos, a composição da biomassa é expressa em termos de carbono, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio (CNHO), cuja porcentagem não varia muito para biomassas diferentes. Para C, H e O são 30 a 60%, 5 a 6% e 30 a 45% respectivamente, em peso seco. Outros elementos que podem ser encontrados são nitrogênio, enxofre e cloro em concentrações inferiores a 1% em matéria seca, mas ocasionalmente, podem aparecer em quantidades maiores (KHAN et al., 2008). A Tabela 3 apresenta a composição elementar para diversas biomassas.

Tabela 3 - Composição elementar de diferentes biomassas calculadas em base seca e expressas em porcentagem.

Biomassa	C	H	O	N	Referências
Eucalipto	46,7	6,60	46,70	0,00	(SUÁREZ et al., 2010)
Casca de arroz	48,90	6,20	44,1	0,80	(WANNAPEERA; WORASUWANNARAK; PIPATMANOMAI, 2008)
Bagaço de cana	45,30	6,80	47,10	0,50	(PAULA et al., 2011)
Casca de coco	59,14	3,47	30,84	4,21	(ROUT, 2013)
Sabugo de milho	46,58	5,87	45,46	0,47	(WANNAPEERA; WORASUWANNARAK; PIPATMANOMAI, 2008)
Algodão	41,21	4,92	51,89	1,98	(CHOUHAN, 2015)
Café	48,6	6,80	44,00	0,50	(PAULA et al., 2011)

Fonte: (AUTOR, 2019).

Uma característica importante das biomassas é saber o seu teor de cinzas, onde altos teores de cinzas diminuem o poder calorífico do material gerado. O teor de voláteis é outro parâmetro importante relacionado ao conteúdo de condensáveis que constituirão o produto líquido da pirólise. A umidade influencia no processo em termos de gasto energético e reflete na característica do produto líquido. O teor de carbono fixo está relacionado ao material não degradado após a saída dos materiais voláteis de do conteúdo de água (BUSTAMANTE-GARCÍA et al., 2013; KAN; STREZOV; EVANS, 2016; VIEIRA et al., 2013). A Tabela 4 apresenta algumas matérias-primas e seus respectivos resultados para a análise imediata.

Tabela 4 - Composição imediata de diferentes biomassas em base seca expressas em porcentagem.

BIOMASSAS	VOLÁTEIS (%)	CARBONO FIXO (%)	CINZAS (%)
Pinus	82,54	0,29	17,70
Eucalipto	81,42	0,79	17,82
Casca de arroz	65,47	17,89	16,67
Bagaço da cana	73,78	11,27	14,95
Casca de coco	67,95	8,25	23,80
Sabugo de milho	80,10	1,36	18,54
Ramas de algodão	73,29	5,51	21,20

Fonte: Adaptado de (GOMES, 2010).

2.3 Conversão térmica da biomassa

A biomassa pode ser convertida em diversos produtos de interesse e energia a partir de processos biológicos, mecânicos e térmicos. Os processos biológicos costumam ser mais seletivos e convertem a biomassa por meio de reações químicas como a digestão anaeróbia e a fermentação. Os processos mecânicos, embora não alterem o estado físico da matéria-prima, podem agregar valor a biomassa como processos de prensagem, moagem e extração de óleos (BRIDGWATER, 2006).

Os processos termoquímicos que utilizam altas temperaturas são a gaseificação, liquefação, combustão e pirólise. Cada rota empregada, gera compostos diferentes e requerem equipamentos específicos. A combustão envolve reações radicalares, onde ocorre a reação do carbono e hidrogênio presente na biomassa, gerando CO₂ e água com liberação de energia. Esta tecnologia está voltada para resolução de problemas de estocagem e se estabelece em países industrializados e em desenvolvimento. A liquefação é um processo que utiliza altas pressões e temperaturas intermediárias para geração de produtos diretamente na forma líquida por meio da utilização de solvente. Enquanto o processo de gaseificação concentra-se na conversão de sólidos e líquidos em uma mistura de gases utilizando altas temperaturas e processos de oxidação parcial (BRIDGWATER, 2008).

Dentre os processos citados, a pirólise apresenta algumas características importantes como a geração de diversos produtos e ser uma alternativa viável do ponto de vista energético e ambiental (INGRAM et al., 2008).

2.3.1 Pirólise da biomassa

A pirólise pode ser definida como um processo de conversão da biomassa por meio de reações químicas complexas, sob altas temperaturas na ausência de oxigênio ou sob atmosfera inerte. Os produtos gerados dessa degradação são gasosos (CO_2 , H_2O , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_6), sólidos constituído por bio-carvão e as cinzas provenientes do material inorgânico e um produto líquido constituído de uma fase aquosa (extrato pirolenhoso) e uma fase orgânica chamado de bio-óleo (BRIDGWATER, 2012; BASU, 2013).

A depender das condições de processo como temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, tamanho da partícula, fluxo de gás e pressão do sistema, os produtos da pirólise são gerados em proporções diferentes. Além disso, a partir da alteração destes parâmetros, a pirólise pode ser classificada como lenta, convencional, rápida, ultrarrápida (*flash pyrolysis*) e à vácuo (BRIDGWATER, 2003; HUBER et al., 2006; MOHAN et al., 2006). A Tabela 5 apresenta os principais tipos de pirólise.

Tabela 5 - Principais tipos de pirólise e rendimentos obtidos a partir de diferentes condições de processo.

Pirólise	Temperatura (°C)	Tempo de residência	Taxa (°C/min)	Produto	Bio-óleo	Bio-carvão	Gases
Lenta ou carbonização	300 – 500	Hora/dias	Muito baixa	Carvão	30%	35%	35%
Convencional	500-600	5 – 30 min	Baixa	Bio-óleo, carvão e gases	50%	20%	30%
Rápida	500-650	0,5 – 5 s	Alta	Bio-óleo	50%	25%	25%
Ultrarrápida (<i>flash</i>)	>650	< 1s	Muito alta	Bio-óleo e gases	75%	12%	13%
Vácuo	400	2 – 30 s	Média	Bio-óleo	25-60%	15-27%	13-25%

Fonte: BRIDGWATER, 2003; BRIDGWATER, 2006; MOHAN et al., 2006; FAN et al., 2014; JONGH; CARRIER; KNOETZE, 2011).

A pirólise lenta, também chamada de carbonização, ocorre em baixas temperatura e taxa de aquecimento, com longo tempo de residência. Esse tipo de processo favorece a formação de carvão, entretanto produto líquido também é gerado em porcentagens consideráveis. Esse processo é mais tolerante ao teor de umidade da biomassa (DHYANI & BHASKAR, 2018). Na pirólise convencional, a temperatura é moderada e a taxa de aquecimento é superior à da carbonização (entre 10 - 20°C/min), com curtos tempos de residência. A pirólise rápida ocorre

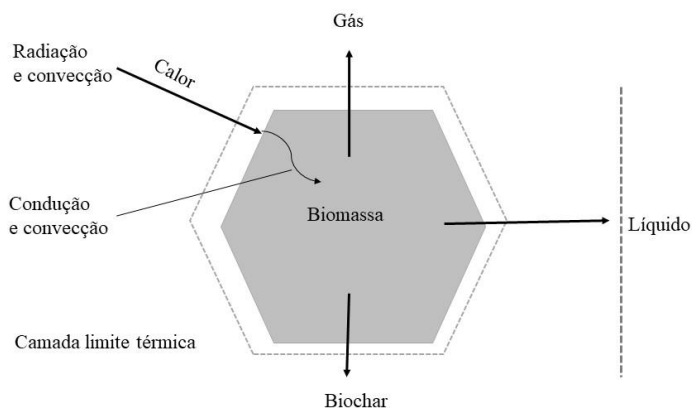
em temperaturas acima de 500 °C e altas taxas de aquecimentos (cerca de 100 °C/min) favorecendo a geração de produto líquido. Na *flash pyrolysis*, as temperaturas empregadas são relativamente altas e as taxas de aquecimento são muito rápidas com tempos de residência abaixo de 10s. No sistema à vácuo, a pirólise ocorre sob condições brandas de temperatura, curto tempo de residência e favorece a formação de bio-óleo (BRIDGWATER, 2006; MOHAN et al., 2006).

Segundo Bridgwater (2012), outro parâmetro que influencia no rendimento da pirólise e no tipo de produto gerado é a granulometria da biomassa. O tamanho da partícula está relacionado com a eficiência de transferência de calor e massa do processo. Partículas maiores aquecem mais lentamente dificultando a quebra das macromoléculas, favorecendo assim, um baixo rendimento em produto líquido e em gases. Partículas menores são aquecidas uniformemente e de modo mais rápido otimizando o tempo de residência e aumentando o rendimento em bio-óleo.

O *upgrading* da pirólise está relacionado ao melhoramento do processo tendo como resultado um bio-óleo de qualidade superior e mais estável, como diminuição da viscosidade, aumento do pH e do poder calorífico. Isso é possível através da remoção de compostos oxigenados e do aumento do número de hidrocarbonetos. Existe uma gama de catalisadores, mas os que têm evidências de mais uso são as zeólitas, principalmente a *Zeolite Socony Mobil* (ZSM-5) (FOLETTTO et al., 2000; KABIR & HAMEED, 2017).

Segundo o mecanismo de Basu (2013), a quebra das macromoléculas ocorre por meio de reações primárias e secundárias. Nas reações primárias a biomassa, após aquecida sofre quebra das cadeias de lignocelulose, gerando uma fração aquosa com gases não-condensáveis e condensáveis. Esses gases podem reagir entre si, gerando novos compostos ou serem decompostos em partículas ainda menores. O produto líquido pode sofrer reações secundárias como craqueamento ou polimerização, originando moléculas menores ou produtos sólidos (Figura 12).

Figura 12 – representação do mecanismo de uma pirolise de partícula de biomassa.



Fonte: Adaptado de (BASU, 2013).

Já autores como Bridgwater (2006), Di Blasi (2008) e Kabir e Hameed (2017), sugerem que a formação dos produtos durante a pirólise ocorre através da clivagem das ligações carbono-carbono, onde inicialmente forma-se carvão e os gases condensáveis e em seguida ocorre a decomposição dos gases formando o produto líquido e os incondensáveis.

A determinação do tipo de reator utilizado a ser empregado num processo de pirólise é uma etapa extremamente importante, pois é nele que ocorre a conversão termoquímica da biomassa e a geração dos produtos sólidos, líquidos e gasosos. É necessário, pois, dominar conceitos de transferência de massa e calor, termodinâmica e cinética para compreender o processo e estabelecer as melhores condições de produção (FERDINAND et al., 2012; WANG et al., 2012). Existem vários tipos de reatores empregados no processo de pirólise descritos por (BRIDGWATER, 2012; DENG; LIU; CAI, 2008) dentre os quais estão o reator de leito fluidizado, reator de leito fixo, reator de leito fixo borbulhante, ablativo, forno aquecido, rosca sem fim e a vácuo. Na sequência serão abordados alguns desses tipos.

O reator de leito fixo é amplamente utilizado em escala laboratorial devido a facilidade de projeto. Este tipo de reator permite a utilização de boa quantidade de biomassa e esta compõe a fase estacionária por onde o gás inerte (geralmente N_2) passa num fluxo constante. Gases e vapores são mantidos até o final do processo enquanto que o carvão é removido no final (CZAJCZYŃSKA et al., 2017). A vantagem de circulação de ar no leito é a garantia da descarga eficiente de alcatrão e a compactação do leito permite o estudo de controle de parâmetros como o fenômeno de transferência de calor e massa (LE BRECH et al., 2016).

O reator de leito fluidizado é uma tecnologia de baixo custo de implantação, apresentando versatilidade e um ótimo controle de temperatura, bem como um eficiente sistema

de transferência de calor. Tem sido amplamente empregado para processos de pirólise rápida com temperaturas de operação entre 500-550 °C e curtos tempos de residência (~0,5s), apresentando bom desempenho e altos rendimentos em fração líquida (70-75%). Neste tipo de reator, o tamanho da partícula (2-3mm) é um parâmetro importante para garantir a eficiência na transferência de calor por meio de taxas de aquecimento. É necessário também, que haja um sistema eficiente de separação do carvão, pois este pode atuar como catalisador craqueando os vapores que são gerados na pirólise (BRIDGWATER, 2012). O reator de leito fluidizado circulante tem características muito semelhantes ao reator de leito fluidizado, como curtos tempos de residência e altas taxas de transferência de calor, entretanto o bio-carvão tem o mesmo tempo de residência que a fração líquida e os vapores. As partículas são menores que no leito fluidizado, entre 1 – 2 mm (ISAHAK et al., 2012).

O reator de cone rotativo opera com a eficácia de um leito fluidizado na velocidade de transporte. A força centrífuga age no cone promovendo o arraste das partículas junto com os vapores gerados na degradação da biomassa, realizando a função do gás que atua no leito fluidizado. O biochar é queimado num segundo reator, após ser arrastado, sendo essa queima utilizada para aquecer a areia que retorna para o cone.

Os reatores ablativos necessitam de altas pressões das partículas, que se chocam sobre as paredes do reator previamente aquecida. É formado um óleo residual que evapora rapidamente e o processo de condensação dos vapores é semelhante nos demais processos. A taxa de transferência de calor nesse sistema não é afetada pelo tamanho da partícula, logo permite o uso de partículas maiores. No reator de rosca sem fim, o meio é alimentado com biomassa e areia (previamente aquecida) numa proporção de 1:20 para auxiliar na transferência de calor (BRIDGWATER, 2012; ISAHAK et al., 2012).

Os reatores à vácuo são sistemas que não necessitam da passagem de gás para fazer o arraste dos compostos, sendo esta a função da pressão negativa. Não tem restrições quanto ao tamanho da partícula a ser processada. Não exige condições extremas de temperatura, sendo esta, em torno de 400-600 °C e pressão que pode variar de 0,5 a 40 kPa a depender da estrutura da biomassa. Os rendimentos são mais acentuados para bio-óleo (25 - 60%) e carvão (15- 27%). Através da ação do vácuo, os gases condensáveis são rapidamente separados e resfriados, gerando bio-óleo (FAN et al., 2014; JONGH; CARRIER; KNOETZE, 2011). Chen et al. (2017) fizeram um estudo da pirólise de resíduo de café realizada à vácuo e encontraram, para este sistema, as condições ótimas de processo como temperatura de reação de 400 °C, por 60 min, com taxa de aquecimento de 10 °C · min⁻¹ e uma pressão de 30 kPa.

2.3.1.1 Produto líquido da pirólise

O produto líquido da pirólise, proveniente da condensação dos vapores, apresenta-se em duas frações: uma orgânica, conhecido também como bio-óleo, alcatrão, óleo de pirólise. Tem aparência escura, viscosa e insolúvel em água. A segunda fração é aquosa, mais clara e com viscosidade mais baixa, chamada também de extrato ácido, extrato pirolenhoso ou vinagre de madeira. A separação das duas fases ocorre quando o teor de água excede o percentual máximo no bio-óleo que é cerca de 30 a 45% ou ainda é possível realizar a separação por métodos de extração com solventes (DEMIRBAS, 2007; KIM et al, 2012; DUMAN et al., 2011; UCAR & OZKAN, 2008).

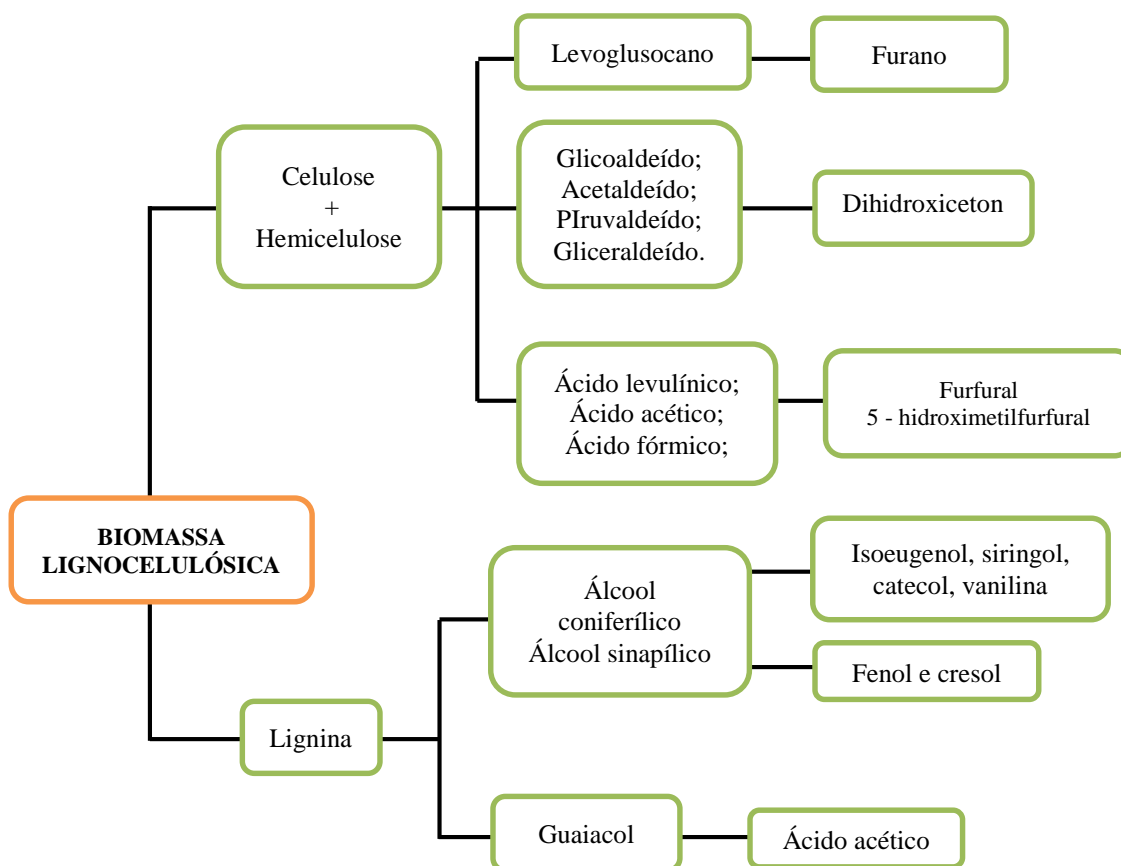
O bio-óleo possui inúmeros compostos orgânicos semelhantes aos constituintes do petróleo. Segundo Rezaei et al. (2013), a fase orgânica possui baixa taxa de aquecimento, baixa estabilidade térmica e química como também viscosidade elevada, quando comparado com o combustível fóssil. Tem sido amplamente estudado para uso como combustíveis em motores diesel, turbinas e caldeiras. Como apresenta compostos fenólicos, tem sido usado como substituinte do fenol petroquímico na fabricação de resinas. Se fracionado, pode gerar diversos produtos de interesse comercial como componentes eletrônicos, refratários, abrasivos, colas, vernizes, dentre outros (LEHTO et al., 2013; MOURANT et al., 2011).

A composição do bio-óleo depende da biomassa como também das variáveis do processo e da eficiência dos sistemas de separação do carvão e de condensação. Os principais grupos químicos incluem ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis, éteres, hidrocarbonetos, compostos oxigenados derivados de carboidratos e ainda hidrocarbonetos alifáticos como decano, tridecano e aromáticos como tolueno benzeno e naftaleno (TOMASINI, 2015). Os ácidos carboxílicos de cadeia curta conferem ao bio-óleo uma elevada acidez apresentando pH entre 2 e 4 (POLLARD et al., 2012; LU et al., 2011).

Já o extrato pirolenhoso (fase aquosa) contém os compostos de maior polaridade como levoglucosano e outros anidroaçúcares como hexoses e pentoses, ácidos orgânicos, hidroxiacetona, hidroxiacetaldeído, furfural, guaiacóis, catecol, siringol, vanilina, furano, carboxaldeídos, isoeugenol e pirona além de derivados de furano. A quantidade de fase aquosa formada depende, sobretudo, da composição e umidade da biomassa, além das condições de processo da pirólise (ABOU-YOUSEF & BARBARY, 2014). Autores como Bridgwater (2012) e Ozbay et al. (2008) observaram que a água presente no produto líquido teve influência positiva

na estabilidade físico-química, evitando ou ainda retardando as reações de polimerização. Os principais compostos presentes no produto líquido da pirólise estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Principais componentes obtidos a partir de pirólise de matéria-prima lignocelulósica.



Fonte: adaptado de (KANAUJIA et. al., 2014).

2.3.2 Cromatografia como técnica analítica para identificação de compostos do produto líquido da pirólise

Devido à grande quantidade e diversidade de grupos químicos e compostos presente no produto líquido da pirólise, a caracterização química destes torna-se complexa, necessitando assim de diferentes técnicas de mapeamento e quantificação. Para os compostos voláteis, a técnica que tem sido amplamente empregada é a cromatografia gasosa do inglês *Gas Chromatography* (GC), acoplada a espectrometria de massas, do inglês *Mass Spectroscopy* (MS) (BAYERBACH & MEIER, 2009 MÜHLEN, 2007, 2016; SILVANA et al., 2012).

Outros estudos têm empregado a cromatografia líquida de alta eficiência do inglês *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC), muito eficiente na separação de compostos de misturas complexas de baixa volatilidade (TESSINI et al., 2012; UNDRI et al., 2015). O

trabalho de (MASLE et al., 2014) propôs a metodologia para a separação dos compostos da fração líquida da pirólise. Uma técnica de separação também por cromatografia líquida muito empregada, estudada por (SARRUT et al., 2015) é a Cromatografia Líquida Acoplada a Cromatografia por Fluido Supercrítico, do inglês *On-line comprehensive reversed phase liquid chromatography x supercritical fluid chromatography*, onde o princípio dessa técnica se baseia no emprego de um fluido supercrítico como fase móvel, sendo o CO₂ o mais empregado devido as suas condições brandas de processo como temperatura e pressão (72,9 atm e 31,3 °C), e por se tratar de um gás iner, não tóxico (LESELLIER & WEST, 2015).

2.3.2.1 Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa tem sido amplamente empregada por se tratar de uma técnica com alto poder de resolução, podendo identificar compostos com baixos limites de detecção e pouco volume de amostra. Excelente para resultados quantitativos que podem ser dados por meio de amostras com concentrações na ordem de picogramas a miligramas (GARCIA-PEREZ et al., 2007; MORAES et al., 2012).

A técnica de desenvolvimento mais usada em cromatografia gasosa é a eluição que consiste na passagem de uma corrente de gás inerte (fase móvel, normalmente He e N₂) continuamente por uma coluna (fase estacionária) e quando a amostra injetada é vaporizada, tem seus componentes arrastados pelo fluxo através da coluna. As temperaturas adequadas do injetor e da coluna permitem a vaporização dos compostos e estes são retirados em tempos de retenção específicos. Após separadas, as substâncias presentes na amostra chegam a um detector, que gera um sinal para o registrador (COLLINS; BRAGA; BONATO, 1997).

A separação dos compostos por cromatografia gasosa se baseia na volatilidade dos constituintes e conseqüentemente das diferentes interações destes com a fase estacionária (SKOOG et al., 2004). O equipamento de cromatografia é normalmente acoplado a um detector que auxilia na identificação do composto que está sendo eluído (MORAES et al., 2017).

Um dos detectores mais usados para o mapeamento e quantificação de misturas complexas é o espectrômetro de massas com analisador do tipo quadrupolar (qMS) e pelo modo impacto de elétrons (EI). O princípio da espectroscopia de massas está baseado na ionização e fragmentação do composto onde cada fragmento iônico será separado com base na razão massa/carga e o número de íons que correspondem a cada unidade de massa/carga é registrado na forma de espectro. A análise dos dados de um espectro de massas por meio de um sistema

pode apresentar um cromatograma de corrente iônica total que relaciona cada espectro com o tempo em que o fragmento surge. O espectro de massas pode ser apresentado num dado tempo durante a corrida para a verificação do composto que saiu naquele momento, ou ainda, é possível monitorar um único valor de razão massa/carga selecionada. Essa técnica é conhecida como modo SIM, do inglês *Single Ion Monitoring* (SILVERSTEIN, WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Com o espectro de massas e um software adequado é possível fazer a identificação dos compostos presente na amostra por comparação com espectros de bibliotecas atualizadas com os mais diversos tipos de compostos e por meio da utilização de padrões (MORAES et al., 2017). Outro método que auxilia na veracidade do composto obtido é o cálculo do índice de retenção e posterior comparação com a literatura (VAN DEN DOOL; KRATZ, 1963). Na cromatografia gasosa, é comum a identificação de compostos por meio da comparação do tempo de retenção do analito com o tempo de retenção de um composto padrão. Mesmo quando os compostos são investigados pelo detector de massas, as inúmeras sugestões de similaridades geram incerteza do resultado. Dessa forma, a determinação do índice de retenção é uma metodologia que confirma a similaridade dos compostos (BABUSHOK, 2015).

Os índices de retenção mais conhecidos são o de Kovats (KI), utilizado em separações isotérmicas e o Índice de retenção com programação linear de temperatura (do inglês *Linear Temperature Programmed Retention Index*, LTPI), desenvolvido por Van Den Dool e Kratz e calculado pela Equação 1:

$$LPTI = 100n + 100 \frac{t_{R(i)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \quad (1)$$

onde $t_{R(i)}$ é o tempo de retenção do analito, $t_{R(n)}$ é o tempo de retenção do alcano linear menos retido pela fase estacionária que o analito, $t_{R(n+1)}$ é o tempo de retenção do alcano linear mais retido pela fase estacionária que o analito e n é o número de carbonos do alcano linear menos retido (MÜHLEN, 2009).

Em termos de condições analíticas, as colunas de GC são relativamente grandes (tamanhos de 25 a 60 metros, em média) e algumas metodologias empregam tempos de corrida muito longos. É possível haver co-eluições e confundir pico de ruídos com de amostras (SHAO et al., 2003).

Muitos trabalhos têm sido realizados utilizando a técnica de GC-qMS e HPLC para a identificação de compostos presentes no bio-óleo e na fração aquosa, a partir do processo de pirólise. O trabalho de (KANAUIA et al., 2013) traz uma revisão à cerca dos trabalhos mais relevantes sobre técnicas analíticas proeminentes na caracterização química de bio-óleos, propondo estratégias para o preparo de amostras. No trabalho de (TRAORÉ; KAAL; MARTÍNEZ, 2017) é realizada uma análise de componentes principais (PCA) pelo método semi-quantitativo através da Py-GC-MS de madeiras de *Pinus* sp. e *Quercus* sp., para o estado de preservação desses materiais e identificar os componentes gerados a partir da degradação. Os autores descobriram que a proporção da maioria dos polissacarídeos diminuiu significativamente após o processo termoquímico, com exceção da 3-hidroxi-2-metil-2-ciclopenten-1-ona, que permanece relativamente bem preservada e que as diferentes quantidades da lignina presente nas biomassas influenciaram nos resultados.

A pesquisa de Ralph e Hatfield (2018) objetivou caracterizar por CG-MS o produto líquido da pirólise de material forrageiro. Foram encontrados picos diagnósticos de componentes de arabinose e xilose de forragens, juntamente com marcadores de proteína. A pirólise-GC-MS foi particularmente valiosa para o rastreamento e diferenciação de derivados de ácido p-cumárico e ácido ferúlico em tecidos.

Na pesquisa desenvolvida por Pavlova et al. (2015), foram caracterizados os compostos do produto líquido da pirólise de resíduos municipais e pneus usados. Os componentes foram caracterizados em termos de seus índices de retenção de Kovts em uma coluna capilar 100% dimetilpolisiloxano. Mais de trezentos compostos foram detectados. Os produtos líquidos eram misturas complexas, compostas principalmente por compostos C4-C12. Dentre os compostos é possível citar os grupos mais expressivos como olefinas num teor de (31,9%), seguido de aromáticos (20,0%), parafinas (17,3%) e naftenos (7,5%), é descrito como o produto líquido da pirólise de resíduos sólidos urbanos. Os compostos aromáticos no produto líquido da pirólise de resíduos de pneus usados têm a maior concentração (33,5%) e são seguidos por naftenos (28,6%), olefinas (19,2%) e compostos de parafinas (7,0%).

Os autores Sakthivel, Mohamed e Purnachandran (2018) desenvolveram um trabalho completo na parte de caracterização, onde analisaram as propriedades e características dos produtos obtidos a partir da pirólise lenta das cascas de árvore de *Calophyllum inophyllum* (CI) madura. Os resultados de FT-IR e GC-MS do bio-óleo mostraram a existência de elevada quantidade de derivados fenólicos, compostos oxigenados, ácidos, ésteres e furanos.

2.4 Aplicações do extrato pirolenhoso

O extrato pirolenhoso tem sido muito usado em várias aplicações como agente esterilizante, desodorizante, fertilizante, antimicrobiano e promotor do crescimento vegetal, antioxidante e como conservante de madeira (YAHAYU et al., 2017). No continente asiático, em países como Japão, Tailândia, Camboja e China é possível comprar o ácido pirolenho de diversas biomassas através de websites (TIILIKKALA; FAGERNÄS; TIILIKKALA, 2010). Já na década de 90 foram publicados trabalhos como o de (UDDIN et al., 1995), onde os ácidos pirolenhosos foram aplicados para fins agrícolas, misturados ao carvão vegetal. Essa mistura 4:1 de carvão e ácido era chamada de *Sannekka* e foi possível observar um maior teor de açúcares e maior rendimento das culturas tratadas com a mistura.

Nessa mesma época, Tsuzuki et al. (1989) verificaram a eficácia da mistura para plantação de arroz, obtendo êxito. No Japão, o *Chikusaku-eki* (vingre de madeira) tem sido usado como medicamento popular para tratar doenças de pele como sarna, eczema e dermatite atópica (IMURA; UTO; ATSUKA, 2002).

No trabalho de Imura, Uto e Atsuka (2002) foi feito um estudo do potencial carcinogênico e promotor de tumor de *chikusaku-eki*. O extrato foi administrado numa concentração de 0,06% durante 24h e verificou-se que o vinagre de madeira não era carcinogênico na transformação celular *in vitro*.

No estudo de Baimark e Niamsa (2009), os autores realizaram testes com pirólises de diversos materiais como madeira maciça e compósitos à base de madeira, aglomerados, compensados e chapas de fibras de média densidade (MDF) com adesivo do tipo fenol ou uréia. O objetivo era verificar a eficácia dos líquidos para controlar o crescimento fúngico *in vitro*. Os resultados mostraram que a composição química dos líquidos obtidos a partir de madeira maciça foram muito diferentes daqueles obtidos a partir dos compósitos. Testes fungicidas mostraram uma diferença significativa na eficácia do controle de fungos entre a madeira sólida e os compósitos e os líquidos dos compósitos revelaram maior efetividade contra os fungos testados. Todos os vinagres de madeira apresentam maior eficiência antifúngica para o *Penicillium griseofulvum* que os ácidos fórmico e acético também testados.

Os primeiros estudos da atividade antifúngica do extrato pirolenhoso foram realizados por Velmurugan et al. (2009), onde na ocasião, utilizaram o vingre, também chamado de *Mukusaku-eki* e com vinagre de bambu, chamado de *Chikusakueki* no combate a fungos de saponificação que causam a descoloração da madeira. Estes extratos foram mais eficazes contra

a formação de fungos em concentrações mínimas (0,10-1,0%) utilizadas em meio 2% (ágar de extrato de malte). Três extratos de *Chikusaku-eki* (*Chikusakueki-I*, *Chikusaku-eki-II* e *Chikusaku-eki-III*) e dois extratos de *Mokusaku-eki* (*Mokusaku-eki-I*, *Mokusaku-eki-II*) foram testados contra 4 amostras fúngicas para avaliar a inibição no crescimento de fungos. *Ophiostoma flexuosum*, *Ophiostoma tetropii*, *Ophiostoma polonicum* e *Ophiostoma ips* foram os fungos de estudo usando os extratos de bambu e madeira. As amostras de vinagre de bambu e madeira foram extraídas com clorofórmio e analisadas via (GC-MS). Foi possível detectar em ambos extratos compostos como 2,6 dimetoxifenol, ácido desidroacético e 2,3,5 trimetoxitolueno. Os resultados revelaram que compostos de *Chikusaku-eki* e *Mokusaku-eki* inibiram marcadamente o crescimento de fungos em baixa concentração.

De forma similar, Velmurugan, Han e Lee (2009) avaliaram a ação de compostos fenólicos existentes no vinagre de madeira de *Pinus densiflora* e *Quercus serrata* para a inibição do crescimento dos fungos *Ophiostoma polonicum*, *O. ips*, *O. flexuosum*, *O. narcissi* e *O. Tetropii*. Mais de 2,5% de placas de ágar contendo vinagre de madeira neutralizado apresentaram forte atividade antifúngica contra estes fungos.

O extrato pirolenho de bambu já foi investigado por Wang et al. (2012) quanto aos seus efeitos como antibiótico em dieta de leitões desmamados e em seu crescimento. As dietas incluíram vinagre de bambu nos níveis de 0, 0,2, 0,4 ou 0,8%, e antibiótico, e designados como controle, BV2, BV4, BV8 e antibiótico, respectivamente. Os resultados demonstram que o vinagre de bambu na ração exerce impacto sobre a comunidade bacteriana fecal dos leitões e que este pode ser utilizado como aditivo na produção animal e alternativa antiobiotica.

Os autores Theapparath e Leelasuphakul (2015) realizaram o estudo de ácidos pirolenhosos a partir da pirólise lenta de diversas culturas de madeira como *Eucalyptus camaldulensis*, *Leucaena leucocephala*, *Azadirachta indica*, *Hevea brasiliensis* (seringueira) e *Dendrocalamus asper* (bambu), juntamente com dois produtos comerciais. A caracterização qualitativa da fase aquosa foi realizada via (GC-MS) e a quantitativa foi feita por cromatografia gasosa acoplada a um detector por ionização de chamas (GC-FID). Identificaram 23 compostos, dentre os quais o ácido acético foi o principal componente, seguido por 2-metoxi-4-propilfenol e 2-metilfenol. Para testar a eficácia do extrato pirolenhoso na preservação da madeira, bem como a atividade antifúngica, foram realizados bioensaios contra os fungos *Trametes versicolor*, *Rigidoporus amylospora*, *Gloeophyllum trabeum* e *Botryodiplodia theobromae*. Todos os ácidos pirolenhosos apresentaram atividade antifúngica e concentração inibitória

mínima especialmente para os extratos de bambu e seringueira, que apresentaram maiores concentrações de compostos fenólicos.

No trabalho de Yahayu et al. (2017), foram verificadas as propriedades antipiréticas e antifúngicas do ácido pirolenhoso, obtido a partir da pirólise de resíduos de abacaxi. O efeito do extrato foi avaliado utilizando madeira lenhosa (*Hevea brasiliensis*). O extrato apresentou inibição para o crescimento de *Pycnoporus sanguineus* e *Coriolus versicolor* e foram bem sucedidos em inibir o crescimento de *Aspergillus niger* e *Botryodiplodia theobromae* por 7 dias quando aplicado nas concentrações de 70 e 100%. Exibiu atividade antitérmica com base na mortalidade de 100% de *Coptotermes curvignathus* após uma semana de incubação. O autor defende que a atividade termicida foi devido aos compostos fenólicos presente no extrato, como fenol, 2,6-dimetoxifenol e 2-metoxi-4-metilfenol.

O extrato pirolenhoso também mostrou-se eficiente no desenvolvimento de tecidos vegetativos e formação radicular e foliar da orquídea *Oeceoclades maculata*, como apresentado no trabalho de (SILVA et al., 2017). Os autores realizaram testes com extrato pirolenhoso em diferentes concentrações (1 a 5 mL. L⁻¹), com e sem carvão ativado no desenvolvimento *in vitro* e *ex vitro* da orquídea. Para os protocolos desenvolvidos *in vitro* foram avaliadas: com fungo, sem desenvolvimento, em desenvolvimento, presença de folhas e raízes. Para o desenvolvimento *ex vitro* foram avaliados: Tamanho das folhas, tamanho e número de raízes, altura total da planta, quantidade de gemas.

No trabalho de Zheng et al. (2018), os autores utilizaram o vinagre pirolítico (PV) de caniço gigante (*Arundo donax* L.) a 300-600 ° C, para investigar os efeitos desse material no crescimento de algas *Karenia brevis*, responsáveis pelo fenômeno da maré vermelha. Os principais componentes das PVs foram ácido acético, fenóis, aldeído, cetona e ésteres e foi possível comprovar a inibição do crescimento da alga.

No ano de 2005 foi realizado um depósito de patente de autoria de Imamura e Watanabe (2005), onde trata-se de um antialérgico obtido a partir da destilação do vinagre de madeira utilizando o bambu como biomassa. Cita a importância da ausência, no antialérgico, de compostos como benzopireno, dibenzantraceno e metilcolantreno. Pode ser consumido via oral ou aplicada sobre a pele. Apresenta eficiência sobre inflamações do Tipo I, como a rinite alérgica, febre, conjuntivite alérgica, dermatite atópica, asma alérgica, urticária, alergia alimentar e a anafilaxia. O vinagre de bambu é obtido por pirólise lenta, com temperaturas entre 300-450 °C e, na sequência, o vinagre bruto é destilado em temperaturas entre 50-60°.

No ano de 2010 foi depositada uma patente de autoria de Zhou Ling, Jiang Enchen, Wang Mingfeng, Li Bosong, Ding Yu, da Universidade de Tarim, na China. A patente está disponível na base de documentos patentários *European Patent Office* (EPO, 2019), que trata do desenvolvimento de um processo contínuo de produção de extrato pirolenhoso de diversos tipos de biomassa. Em 2017, foi realizado um depósito de patente por Jessa U. Rio, da Cebu Technological University, campus Barili, nas Filipinas, que trata da produção vinagre de madeira usando madeira a partir do cacão (*gliricidia sepium*) para utilização como pesticida orgânico e um promotor do crescimento de plantas. Em 2013, Chang, County e Data (2013) depositaram um pedido de patente para o uso do vinagre de bambu no tratamento de inflamações.

E mais recentemente, em 2018 foi realizando um depósito de patente por Spencer e Michael (2018), onde os autores realizam a aplicação do extrato pirolenhoso diluído em água sobre áreas ou superfícies para proteger árvores, plantas ou produto de colheita contra patógenos vegetais, minimizando assim a perda de produção e impedindo que a árvore ou planta ou produto de colheita adquiram o patógeno da planta.

Dos trabalhos publicados, não há verificação da aplicação do extrato pirolenho em fungos patogênicos de seres humanos. Dessa forma, é válida a avaliação da atividade antifúngica dessa fase aquosa para fungos causadores de doenças nas unhas como é o caso da onicomicoses.

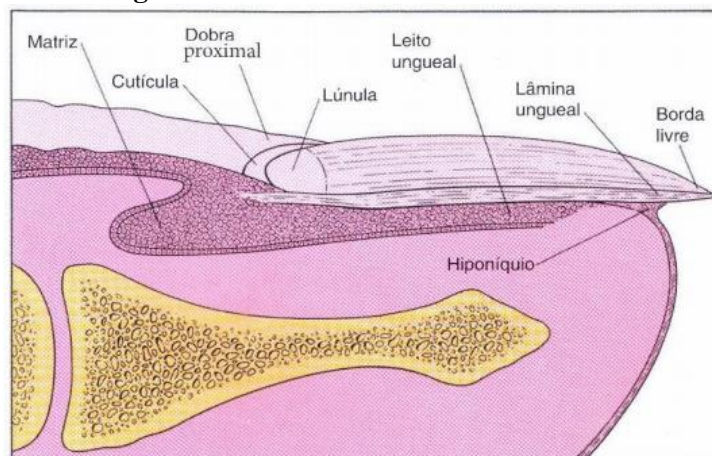
2.4.1 Aplicação do extrato pirolenhoso no tratamento de onicomicoses

A onicomicose é um termo genérico para descrever uma micose superficial cutânea na unidade ungueal causadas por fungos. Representa 20% das doenças de unhas sendo uma das onicopatias mais frequentes do mundo, acometendo principalmente idosos. Em países como Austrália, Inglaterra e Estados Unidos essa doença prevalece em 3% da população sendo comum entre indivíduos com idades de 40 a 60 anos. É pouco evidente em crianças, cerca de 0,5 a 2,6%, sendo necessário uma predisposição genética para tal incidência (GHANNOUM et al., 2000; PIRACCINI & ALESSANDRINI, 2015).

Em termos de nomenclatura das infecções fúngicas, é importante destacar que a Sociedade Internacional de Micologia Humana e Animal, do inglês *The International Society for Human e Animal Mycology* (ISHAM), classifica o termo onicomicose de acordo com o agente causador. Quando o agente for um dermatófito, o termo deve ser substituído por *tinea*

unguium, quando forem leveduras do gênero *Candida* o termo adequado é chamado de oníquia e quando o agente causal for um fungo filamentosos oportunista ou não-dermatófito é chamada de lesão ungueal (TORRES-RODRÍGUEZ, 1999). Para melhor entendimento, a Figura 14 apresenta a estrutura anatômica da unha.

Figura 14 - Estrutura anatômica da unha.



Fonte: (WOLFF; JOHNSON, 2011).

No aparelho ungueal apresentado na Figura 14, é possível encontrar quatro epitélios chamados de matriz ungueal, dobra ungueal proximal, leito ungueal e hiponíquio e outra região chamada de produto córneo final denominado de lâmina ungueal. A matriz ungueal é formada de células epiteliais abaixo da dobra ungueal proximal. Apresenta uma parte visível, a lúnula, no formato de meia lua de aspecto esbranquiçado. Na região proximal da unha está a cutícula, que é um prolongamento da camada córnea. Abaixo da cutícula é possível encontrar o hiponíquio (SAMPAIO & RIVITTI, 2007).

A lâmina ungueal tem aspecto transparente e endurecido, formado por células queratinizadas e apresenta formato retangular sobre o leito ungueal. Apresenta uma porção dorsal, uma intermediária e outra ventral. Sendo as porções dorsal e intermediária produzidas pela matriz ungueal. O leito ungueal é totalmente visível na matriz ungueal, pois se estende da margem distal da lúnula até o hiponíquio, que por sua vez, se situa entre a borda livre da lâmina e a parte final do leito ungueal. Sua ação é de proteção contra agentes infecciosos na extremidade distal da unha (TOSTI, 2007).

De acordo com Tosti, Piraccini e Lorenzi (2000), as onicomicoses são consideradas as micoses mais difíceis de diagnosticar e tratar. Podem ser adquiridas pelo contato entre humanos e animais infectados. Autores como Arrese e Piérard (2003) e Scher, Nakamura e Tavakkol

(2014) apresentam alguns critérios através dos quais a micose pode ser identificada e o primeiro deles é a infecção na borda livre da unha, podendo atingir a superfície e a área subungueal, conferindo um aspecto branco-amarelado, poroso, quebradiço e estriado da unha. E autores como Cambuim et al. (2011); Zanardi et al. (2008) destacam alguns fatores de risco associados à doença como traumas locais, obesidade, diabetes, doença vascular, imunossupressão, uso de corticóides, idade e prática de esportes.

São quatro os tipos clínicos de onicomicoses, que dependem da forma de contaminação, a saber: o tipo subungueal distal e lateral que representa 90% dos casos, causada pelo gênero *T. rubrum*; a onicomicose branca superficial que representa 5% dos casos dermatofíticos, facilitado por traumas anteriores e comumente encontrado na unha dos pés, causada pelo *Trichophyton interdigitale* e raramente pela *Candida*.; a onicomicose subungueal próxima, que aparece com menor frequência, sendo mais observada em pacientes com Síndrome da Imunodeficiência Adquirida (SIDA), também causada pelo *T. rubrum*; o último tipo é a onicotrofia total que se trata do estágio final da onicomicose causada por dermatófitos, fungos filamentosos não dermatófitos e leveduras, acometendo a matriz ungueal e verifica-se alteração total da unha (ZANARDI et al., 2008).

Os agentes etiológicos mais comuns das onicomicoses são os dermatófitos (80 a 90%), leveduras (5 a 17%) e fungos filamentosos não dermatófilos (2 a 12%) (ARRESE & PIÉRARD, 2003). Os fungos dermatófitos estão divididos em três grupos: *Epidermophyton*, *Microsporium*, e *Trichophyton* onde este último abriga o *T. rubrum* e *T. mentagrophytes var. interdigitale*, *T. soudanense* e *T. violaceum*. As leveduras mais comuns são as *cândidas ssp.* e dentre os fungos filamentosos não-dermatófitos (FFND), os gêneros mais encontrados são *Acremonium sp.*, *Aspergillus sp.*, *Fusarium*, *Scytalidium sp.* e *Onichocola canadensis* (TOSTI; PIRACCINI; LORENZI, 2000).

Para diagnosticar as onicomicoses normalmente são realizados exames micológicos diretos, cultura para fungos e estudo microscópico (HAJAR et al, 2016). A coleta normalmente é feita nas regiões mais periféricas da lesão, onde os fungos encontram-se mais ativos. Quanto ao tratamento, autores como Gupta, Daigle e Foley (2015) apontam que este se dá pelo uso de dose diária de terbinafina de 250 mg seguido de itraconazol. Outros medicamentos comuns são o fluconazol via oral em doses que variam de 150 a 450 mg, terbinafina em solução, esmaltes a base de ciclopirox 8% e almorofina 5%. Medicamentos mais recentemente empregados no tratamento dessas micoses são o tavabolore 5% e efinaconazol 10%, ambos em solução. Uma vez que a literatura faz alguns apontamentos quanto a utilização do extrato pirolenhoso no

tratamento de fungos em culturas de plantas, este trabalho se propôs a estudar as potencialidades desses extratos como antifúngicos como alternativa para o tratamento da onicomicoses.

2.4.1.1 Estrutura dos microrganismos

O Reino Fungi compreende um conjunto de seres eucarióticos, heterotróficos, via de regra aeróbicos com pouca capacidade de anaerobiose. São seres desprovidos de clorofila, acumulam glicogênio como material de reserva e apresentam núcleo envolvido por uma membrana. Apresentam parede celular rígida de quitina e organelas como retículo endoplasmático, mitocôndrias, vacúolos, microtúbulos e ribossomos. A membrana plasmática é constituída de ergosterol e microtúbulos compostos de tubulina. São importantes na decomposição da matéria-orgânica (FERREIRA, 2013).

Em relação a estrutura, os fungos são formados pelo micélio, representado por hifas, leveduras ou pseudohifas. As hifas têm formato micelar longitudinal, com parede celular rígida e diâmetro variando de 1 a 30 μm e geralmente são oriundas de esporos que germinam em condições adequadas de temperatura e umidade. As hifas podem ser vegetativas, que absorvem nutrientes, ou especializadas, que originam o sistema reprodutor para formação de esporos. É a partir de observações microscópicas do sistema reprodutivo que são classificados os fungos em gênero e espécie, em alguns casos (YUE et al., 2015).

Os fungos podem causar inúmeras patologias em seres humanos, dentre elas micetismo, micotoxicose, fenômenos alérgicos e infecções. As infecções que são causadas por fungos microscópicos são as chamadas micoses que podem ser superficiais, subcutâneas, sistêmicas e oportunistas (ZAITZ et al., 2010). As micoses superficiais afetam pele, anexos e mucosas, sendo causadas na região mais externa da pele, e estas podem ser cutâneas que incluem a candidíase superficial, as dermatofitoses, causada por fungos que atacam a queratina e as onicomicoses (ARENAS, 2014).

Como mencionado anteriormente, dentre os agentes etiológicos das onicomicoses estão os dermatófitos que são fungos filamentosos, hialinos e septados que degradam a queratina da pele e unha (MUELLER & SCHIMIDT, 2007). As leveduras são fungos unicelulares, com reprodução assexuada e sexuada por brotamento ou cissiparidade. Algumas leveduras fazem parte da microbiota da pele, mucosas bucal e vaginal e trato intestinal de homens e animais. A identificação de fungos leveduriformes pode ser por meio sugestivo, pela cor e morfologia da

colônia. As formas como as leveduras se apresentam no caso das onicomicoses são através da formação de pseudohifas e blastoconídeos (MILAN & ZAROR, 2004).

Os fungos filamentosos não-dermatófitos são mais prováveis em locais quentes e úmidos como nas áreas tropicais e subtropicais (STRATEN et al. 2003). As estruturas variam de acordo com o gênero do fungo, onde o *Fusarium* tem como característica principal a produção de conídios multiseptados em forma de fuso, com extremidades afiladas. Outro FFND é a espécie *S. brevicaulis* que causam onicomicoses nos pés, apresentando coloração amarela, branca ou alaranjada que surge na lúmula e se estende até a região distal da unha (TOSTI; PIRACCINI; LORENZI, 2000).

Na fase do diagnóstico via exame direto, a percepção da morfologia das hifas auxilia na determinação da etiologia fúngica pois hifas regulares apontam para dermatófitos, hifas irregulares e atípicas, com ou sem conídios, induzem a suspeita de diferentes fungos. A presença de leveduras não pigmentadas levantam suspeita de *Candida* (TORRES-RODRIGUEZ & LÓPEZ-JODRA, 2000).

Apesar da onicomicoses ser uma doença fúngica, as infecções ungueais também podem ser causadas por bactérias, comumente por lesões secundária agravando o quadro infeccioso já existente. Os agentes etiológicos mais notificados para estes casos são as bactérias do gênero *Staphylococcus*, *Pseudomonas*, *Streptococcus* e *Bacillus* (ANDRADE & MESSIAS, 2014).

Os *Staphylococcus s.* pertencem a família *Micrococaceae*, são Gram-positivos e anaeróbios facultativos, mesófilos, com temperaturas entre 30 e 37 °C (VIEIRA & AGOSTINI, 2011). As *Pseudomonas sp.* são bactérias psicrófilas e são responsáveis por causar uma coloração esverdeada na unidade ungueal (PIRACCINI; BRUNI; STARACE, 2012). Os *Streptococcus sp.* são termorresistentes não esporuladas. Os *Bacillos* são bactérias psicotróficas e Gram-positivas (MORAES, 2009).

Existe uma infinidade de fungos patogênicos e uma das maneiras de testar substâncias que inibem o crescimento destes fungos é por meio de teste de susceptibilidade a antimicrobianos que será abordado na próxima seção.

2.4.2 Testes de susceptibilidade aos antimicrobianos (TSA)

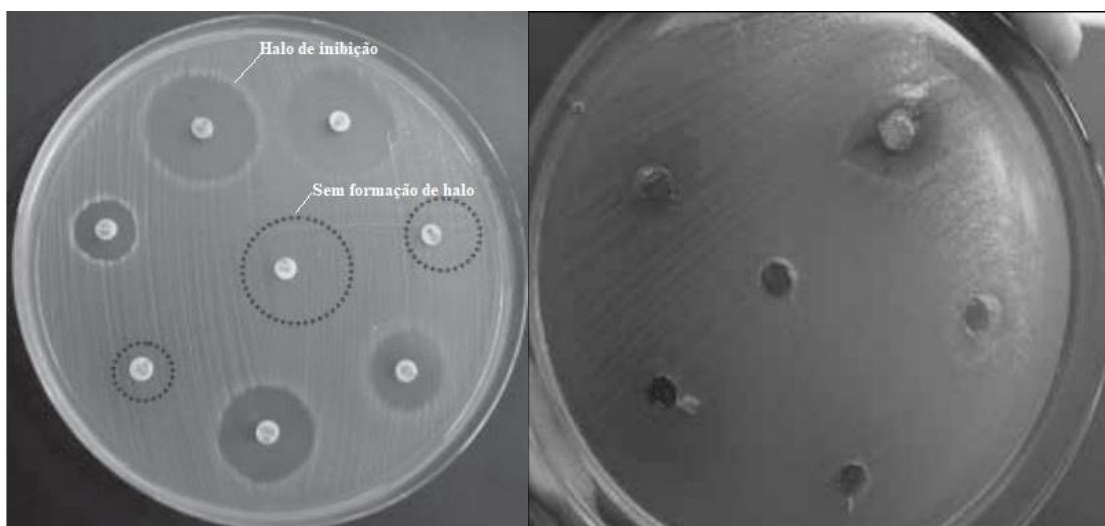
Para atestar a eficácia do uso do extrato pirolenhoso na inibição do crescimento de microrganismos *in vitro* podem ser empregues uma grande variedade de métodos que são conhecidos como Teste de Suscetibilidade a Antimicrobianos (TSA). Os métodos mais usuais

encontrados na literatura tanto para a detecção de atividade antimicrobiana de bactérias quanto de fungos são os ensaios de difusão e diluição (RIOS et al., 1988).

Os ensaios de difusão são considerados quantitativos e se baseiam na difusão da substância que se deseja estudar em meio de cultura sólido e previamente inoculado com microrganismo. Uma vez difundida, a resposta do teste se dá pelo aparecimento de um halo de inibição. Os reservatórios empregados nesses testes são os mais diversos, podendo ser discos de papel, cilindros de porcelana e poços feitos de meio de cultura. A forma como a substância ou extrato a ser testado é colado em contato com o meio de cultura inoculado define se o método de difusão é do tipo disco difusão, cilindros ou poços (VANDEN BERGHE & VLIETINCK, 1991; RIOS et al., 1988). Para este trabalho foram realizados os métodos disco difusão e poços.

No método de disco-difusão o antimicrobiano deve ser impregnado no disco de papel e se difundir através do ágar. O halo de inibição formado deverá ser inversamente proporcional a concentração mínima inibitória (MIC). A partir desse teste, a amostra pode ser classificada como suscetível (S), intermediária (I) ou resistente ao antimicrobiano (R) (SEJAS et al., 2003). A técnica de difusão em ágar por poços é utilizada para determinar a MIC e é muito empregada para testar a sensibilidade de microrganismos a antifúngicos, antissépticos, desinfetantes e extratos de plantas, conforme Figura 15 (MAGALDI et al., 2004; SALVADOR et al., 2004).

Figura 15 – (A) Avaliação dos discos de vários antibióticos usando a técnica de disco difusão em ágar; (B) Avaliação de extrato de plantas contra bactérias pelo método de difusão em poços.

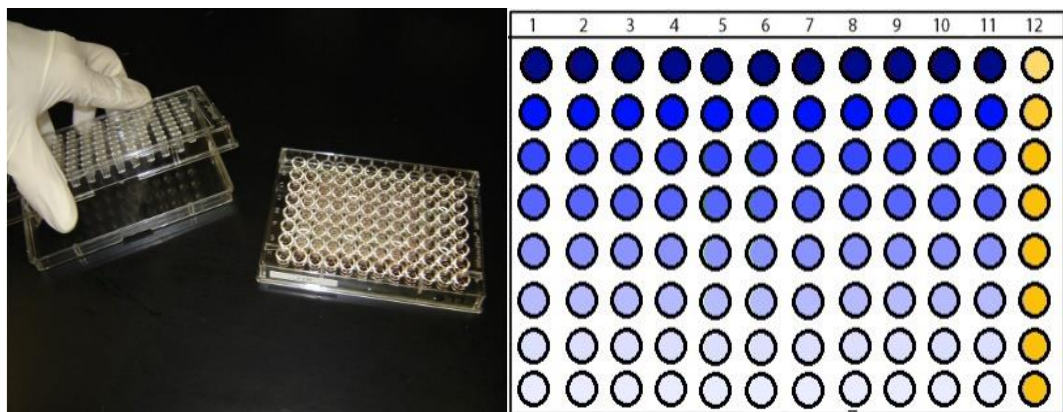


Fonte: (COSTA et al., 2010; SEJAS et al., 2003).

Vanden Berghe e Vlietinck (1991) conceituam ensaios de diluição em caldo como aqueles nos quais o extrato ou substância que se deseja testar é adicionado a um meio de cultura líquido que é previamente inoculado com microrganismo teste. Após o período de incubação, a avaliação do crescimento ou não do microrganismo é realizado por meio de leitura visual direta ou pelo método da turbidimetria utilizando um espectrofotômetro com comprimento de onda apropriado.

As duas metodologias empregadas no método de diluição são a macrodiluição, que consiste na adição do material que se deseja avaliar em tubos de ensaio diluídos em série com volumes consideráveis de meios de cultura variando de 1 a 10 mL. Após a diluição os microrganismos testes são adicionados, para leituras de inibição posterior ao tempo de incubação. Outra metodologia é a microdiluição, tida como uma técnica de baixo custo, com sensibilidade superior a de outros métodos, boa reprodutibilidade sendo a mais utilizada para de determinação de MIC já que é possível testar vários antimicrobianos em um único teste uma vez que as placas possuem 96 poços, conforme Figura 16, com volumes de 0,1 a 0,2 mL (JORGENSEN & FERRARO, 2009; OSTROSKY et al., 2008).

Figura 16 – (A) Placa com 96 poços para microdiluição; (B) Esquema do ensaio de microdiluição em poços onde a coluna 12 é referente a amostra padrão e a sequência de soluções de 1 a 11 (colunas) e A – H (linhas) são as diluições do antimicrobiano em concentrações conhecidas.



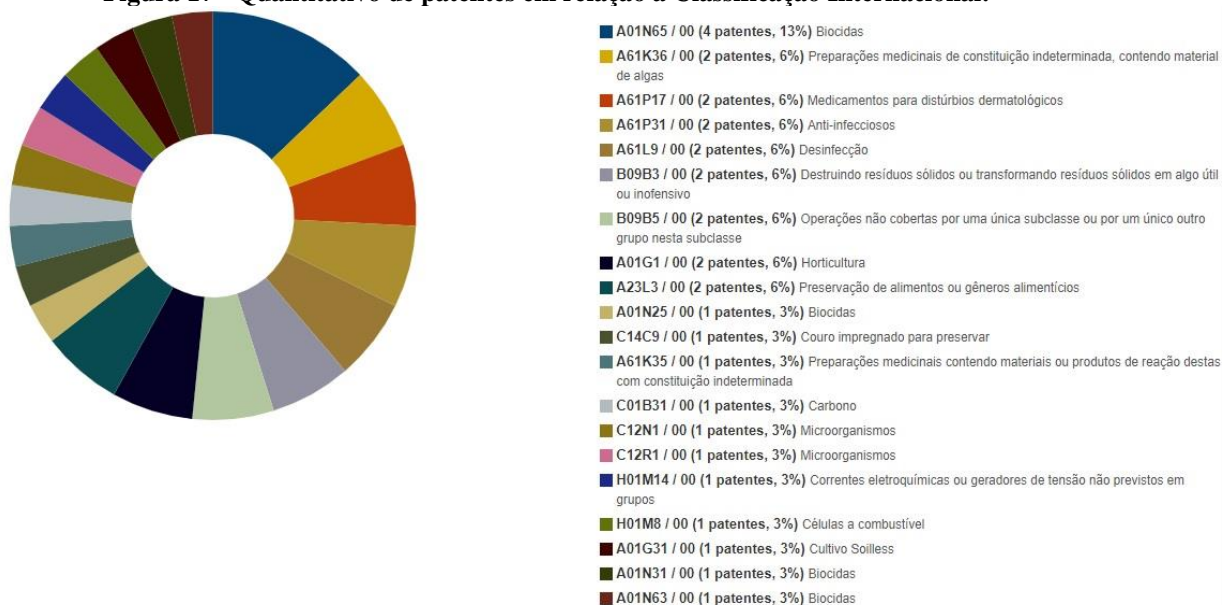
Fonte: (JORGENSEN & FERRARO, 2009; VEIGA, 2016).

2.5 Levantamento prospectivo da aplicabilidade da fase aquosa da pirólise em fungos

Diante da necessidade de acompanhar como a tecnologia voltada para utilização do extrato pirolenhoso como agente antifúngico está posta atualmente, foi realizada uma prospecção simplificada utilizando base de dados de artigos científicos bem como base de

dados patentários que abordem essa temática. O levantamento de dados de patentes foi realizado por meio da base *Patent Inspiration*, utilizando as palavras – chave “*Pyroligneous AND acid*”, “*Pyroligneous AND Extract*”, “*Wood AND Vinegar*” e “*Pyroligneous*”, retornando como resultado, respectivamente, 29, 3, 79 e 74 documentos patentários. Entretanto, as invenções contemplavam desde as matérias-primas ao processo de pirólise. Para restringir as buscas e tornar as respostas mais específicas para utilização do extrato como antifúngico, foram utilizados os termos “*Pyroligneous AND Acid AND Fungi*” no título e resumo resultando em 16 documentos. Os resultados apontaram que a maior parte das patentes depositadas (13%) são voltados para o desenvolvimento de biocidas a partir do extrato pirolenhoso. Outras áreas de interesse que aparecem de maneira mais expressiva são para o desenvolvimento de drogas aplicadas em doenças dermatológicas (6%), anti-infeciosos (6%) e desinfecções (6%), como mostra a Figura 17.

Figura 17 - Quantitativo de patentes em relação à Classificação Internacional.



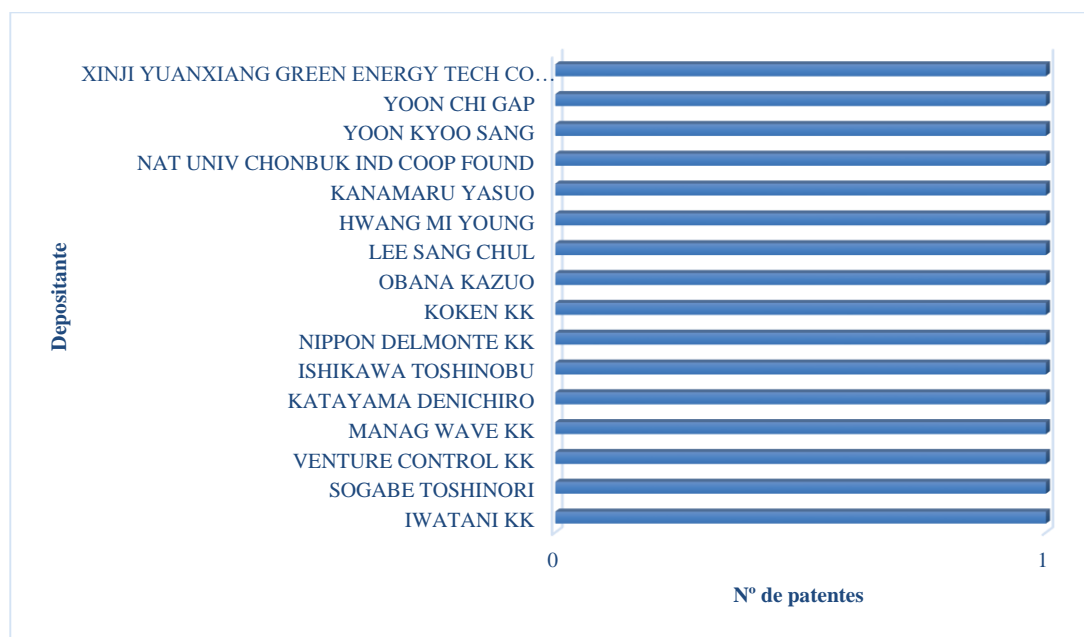
Fonte: (PATENT INSPIRATION, 2019).

Em relação a classificação internacional, 4 patentes estão inseridas na seção A, relacionada a necessidades humanas, mais especificamente nas áreas da agricultura, silvicultura, pecuária, caça, captura em armadilhas, pesca voltada que inclui biocidas, repelentes ou atrativos de pestes ou reguladores do crescimento de plantas contendo material obtido de algas, líquens, briófitas, plantas ou fungos multicelulares ou extratos destes. Outras duas patentes, ainda na grande área de necessidades humanas, estão classificadas de maneira mais específica, como ciência médica ou veterinária e higiene que

inclui preparações medicinais contendo materiais de constituição indeterminada derivados de algas, líquens, fungos ou plantas ou derivados dos mesmos. Ainda na subseção de ciência médica ou veterinária e higiene, duas patentes foram classificadas como fármacos para o tratamento de doenças dermatológicas e ainda nessa subseção duas patentes foram classificadas como antifecciosos, a exemplo dos antibióticos, antissépticos e quimioterapêuticos.

Os maiores detentores de patentes são empresas Japonesas e Coreanas (Figura 18), cujos pedidos de patentes se concentram na utilização do extrato pirolenhoso como agente antibacteriano ou extrato pirolítico utilizando como agente integrante na composição de conservantes, líquidos curativos para animais e plantas.

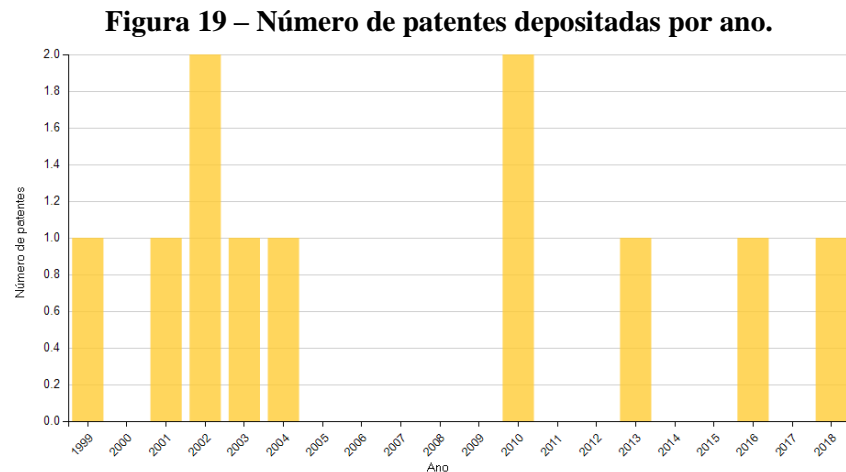
Figura 18 - Número de patentes por depositante.



Fonte: (AUTOR, 2019).

Desde 1999 um número irrisório de patentes foi depositado em relação a esta tecnologia como mostra a Figura 19, cujo conteúdo desses documentos concentram em extrato pirolenhoso a partir do bambu e de resíduos de biomassas florestais e os fungos para os quais o líquido foi testado tratasse de patógenos de plantas como *Fusarium* e *Verticillium* e para fungos causadores de doenças infecciosas dérmicas e mucosas superficiais como a *Cândida albicans*, *Fusarium* e o *Trichophyton mentagrophytes*.

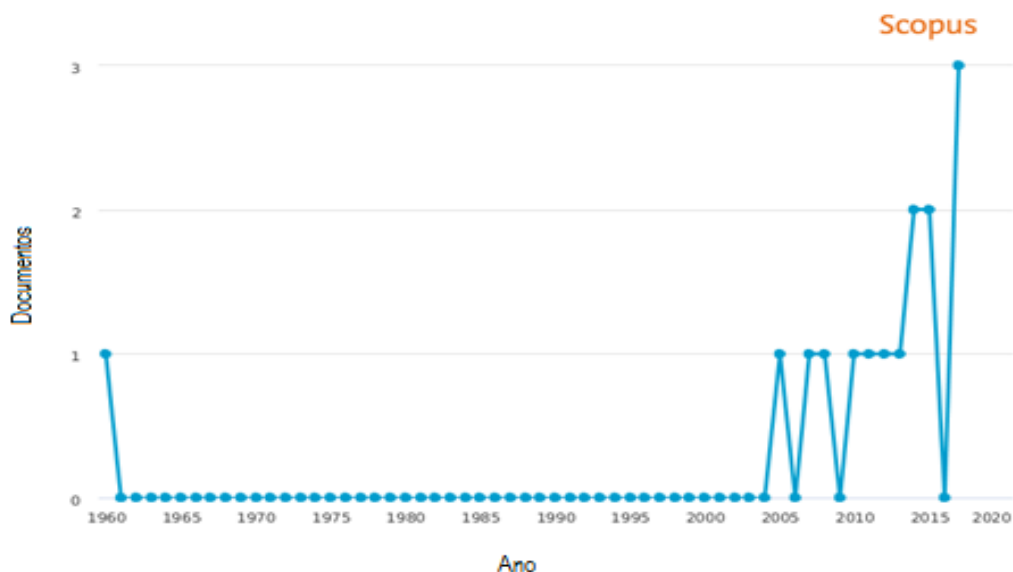
Em termos de número de patentes depositadas por ano, percebe-se pela Figura 19 que nenhuma patente foi depositada entre 2005 e 2009 e nos demais períodos houve poucos depósitos.



Fonte: (PATENT INSPIRATION, 2019).

A mesma busca foi realizada na base de artigos científicos *Scopus*® com as mesmas palavras-chaves anteriores para as quais obtiveram-se 127, 32, 239 e 169 resultados, respectivamente. Após o refino das buscas, retornaram 15 documentos científicos. A primeira publicação datada de 1960 foi referente a aplicação de extrato pirolenhoso sobre sucessão microbiana no solo e a publicação mais recente foi em 2018 com a aplicação do ácido pirolenhoso da biomassa residual de abacaxi que mostrou propriedades de inibição bem sucedidos em inibir o crescimento de *Aspergillus niger* e *Botryodiplodia theobromae* (Figura 20).

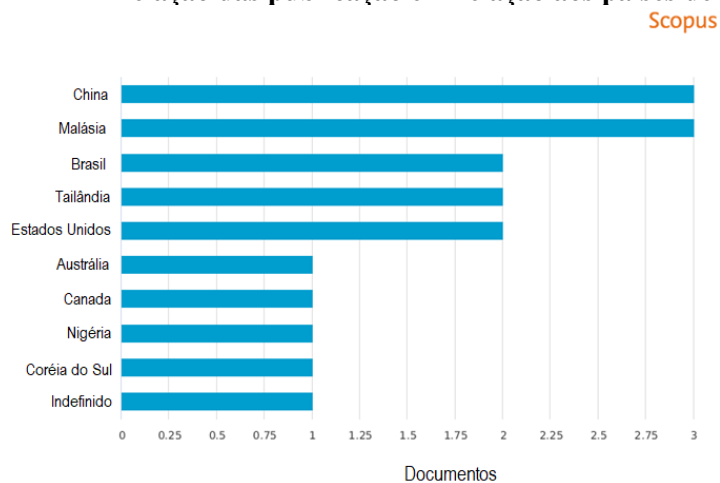
Figura 20 - Documentos publicados por ano.



Fonte: (SCOPUS, 2019).

Dos países com maior número de publicações, o Brasil aparece em terceira colocação, ficando atrás apenas da China e da Malásia de maneira que mais de 93% das afiliações são institutos de pesquisa e universidades e apenas uma empresa (Figura 21).

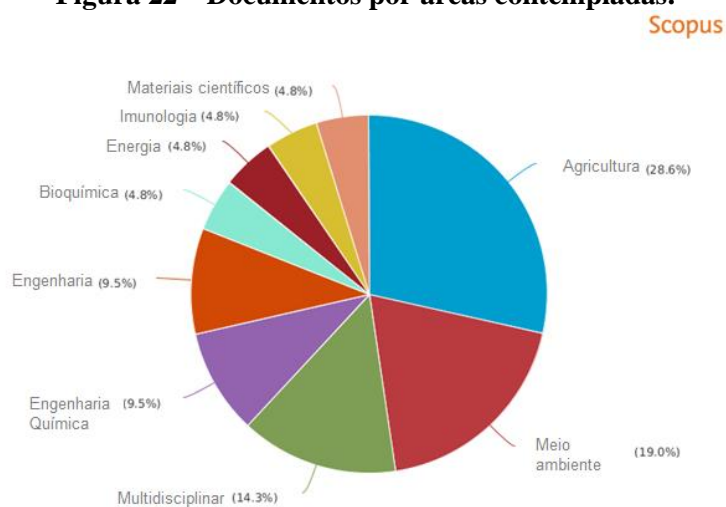
Figura 21 - Relação das publicação em relação aos países de origem.



Fonte: (SCOPUS, 2019).

Quanto à área tecnológica, infere-se da Figura 22 que 28,6% dos documentos publicados são referentes à aplicação do extrato ácido da pirólise aplicado na agricultura seguida de 19% dos trabalhos relativos ao meio ambiente. O desenvolvimento na área da engenharia química compreende 9,5% dos trabalhos e na área de imunologia e microbiologia apenas 4,8% dos trabalhos fazem referência.

Figura 22 – Documentos por áreas contempladas.



Fonte: (SCOPUS, 2019).

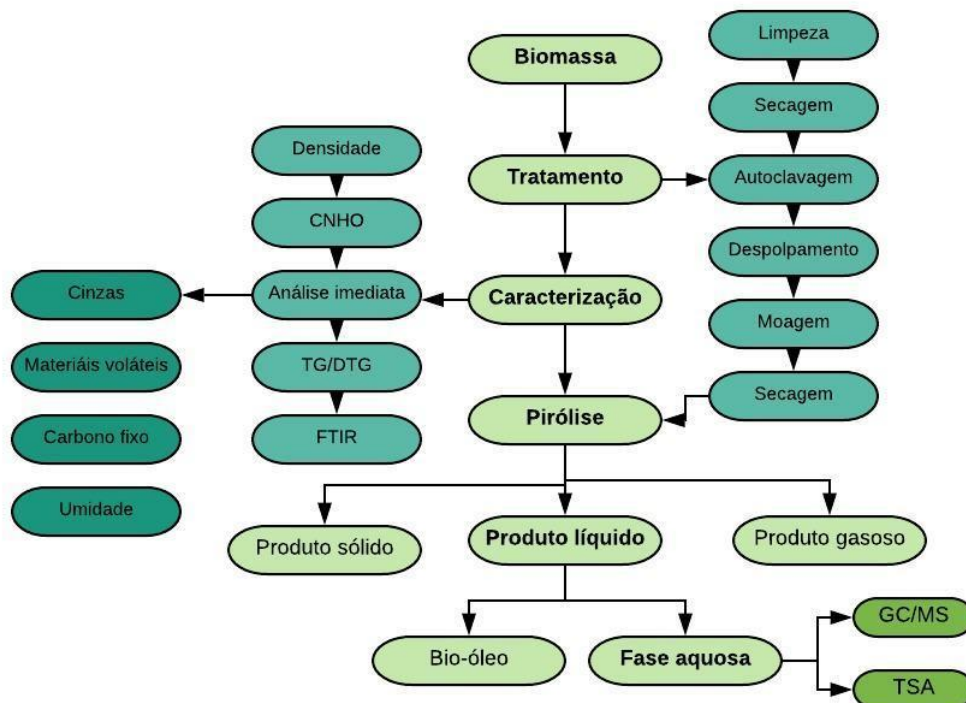
Por conseguinte, com base nos dados avaliados, foi possível perceber a viabilidade do desenvolvimento deste trabalho que dará um respaldo para o desenvolvimento de novas tecnologias de aplicação do extrato pirolenhoso no tratamento de doenças causadas por fungos em unhas como onicomicoses.

CAPÍTULO 3

3 METODOLOGIA

Nesta seção será descrita a metodologia empregada para realização da pirólise nas diferentes condições de processo, abordando o preparo das matérias-primas, a caracterização das bioamassas que envolve o cálculo da densidade aparente, análise imediata (teor de cinzas, teor de voláteis, carbono fixo e umidade), análise elementar (CHNO), termogravimétrica (TG/DTG), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). É descrita a metodologia de preparo analítico das amostras para posterior caracterização analítica do extrato pirolenhoso da pirólise por meio de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC/MS). E ainda é descrita a metodologia empregada na atividade antifúngica do extrato pirolenhoso por meio de TSA. O fluxograma descrito na Figura 23 descreve as etapas de desenvolvimento para este trabalho.

Figura 23 - Fluxograma referente as etapas desenvolvidas na metodologia do presente trabalho.



Fonte: (AUTOR, 2019).

3.1 Planejamento experimental fatorial completo 2³

Tendo como o estudo do efeito conjunto das variáveis do processo de pirólise sobre a variável de interesse, rendimento em produto líquido da pirólise (y), realizou-se um planejamento experimental completo 2³. Foram consideradas três variáveis quantitativas (taxa de aquecimento, temperatura e tempo de residência) em dois níveis, resultando em 8 experimentos distintos realizados em duplicata totalizando 16 pirólises. Os níveis e as variáveis podem ser verificados na Tabela 6. O intervalo das variáveis foi escolhido com base em estudos preliminares da análise termogravimétrica, onde para a temperatura foram determinados os valores de 400 °C e 600°C e as taxas de aquecimento foram de 10 °C/min e 50 °C/min e o tempo de residência de 1 e 2h.

Tabela 6 - Variáveis para estudo da pirólise de biomassas residuais.

Variáveis	Níveis	
Temperatura (°C)	400	600
Taxa de aquecimento (°C/ min)	10	50
Tempo de residência (h)	1	2

Fonte: (AUTOR, 2019).

Definidas as variáveis e os níveis foi possível elaborar a Tabela 7 do planejamento experimental, onde (x_1) representa a temperatura, (x_2) a taxa de aquecimento e (x_3) tempo de residência, obtendo como resposta, o rendimento em produto líquido da pirólise (y). O nível -1 apresenta o limite inferior e o nível +1 representa o limite superior. Os ensaios foram feitos em duplicata somando 16 experimentos.

Tabela 7 - Planejamento fatorial completo 2³.

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

9	-1	-1	-1
10	+1	-1	-1
11	-1	+1	-1
12	+1	+1	-1
13	-1	-1	+1
14	+1	-1	+1
15	-1	+1	+1
16	+1	+1	+1

Fonte: (AUTOR, 2019).

3.2 Obtenção e preparo da matéria-prima

As biomassas utilizadas neste trabalho foram provenientes de fontes distintas, a saber: o endocarpo do coco foi cedido pela COPRA Indústria de Alimentos, localizada no município de Maceió-AL, latitude -9,6498 e longitude -35,708. Para esta biomassa, foi realizada uma limpeza do endocarpo para retirar toda a polpa, em seguida triturado no moinho de rolos, a fim de diminuir a granulometria e em seguida, colocado na estufa, modelo A-HT FANEM, para remover a umidade durante 24h na temperatura de 70 °C.

O dendê foi coletado no Condomínio Residencial Aldebaran Beta, localizado no município de Maceió-AL, latitude -9.5942707e longitude -35.7374947. Para este trabalho foi utilizado apenas o endocarpo, logo a polpa foi retirada com o auxílio de uma despoldadora vertical modelo ENGMA, 1,5 hp (Figura 24).

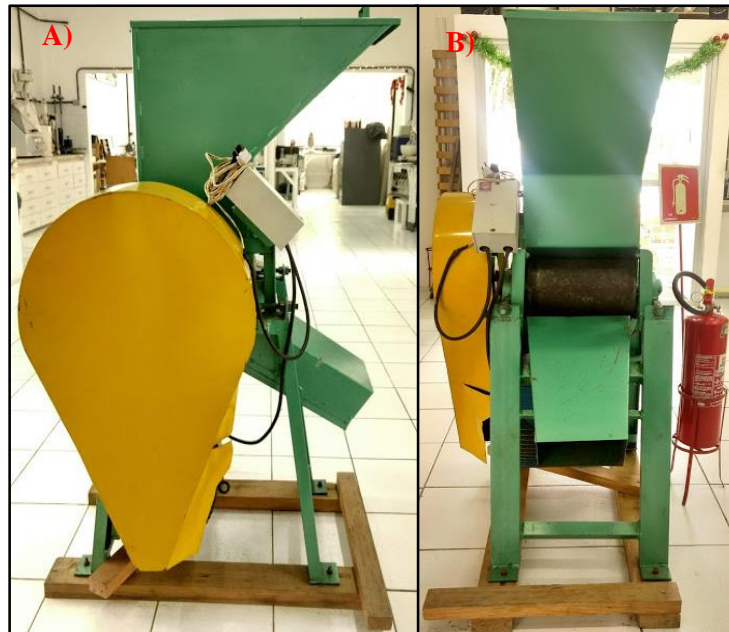
Figura 24 – Despoldadora vertical



Fonte: (AUTOR, 2019).

Após despoldar, o dendê foi moído utilizando o moinho de rolos (Figura 25). Este equipamento é composto por um moinho de rolos cilíndricos com distâncias reguláveis que permite obter o material em diversos tamanhos. Após moída, a biomassa foi colocada na estufa numa temperatura de 70 °C durante 24 h.

Figura 25 - Moinho de rolos a) Vista lateral; b) Vista frontal



Fonte: (AUTOR, 2019).

A semente de açaí foi coletada no Centro de Ciências Agrárias (CECA), localizado no município de Rio Largo – AL, latitude -9.4746874 e longitude -35.8261625. As fibras foram retiradas de modo a obter apenas o endocarpo. Em seguida, foram colocadas na estufa numa temperatura de 70 °C durante 24 h.

A macaúba foi coletada nas dependências do Aeroporto Internacional Zumbi dos Palmares, localizado na cidade de Maceió-AL, latitude, -9.51069905 e longitude -35.79226747. Foram colocadas na autoclave tipo Horiz, modelo 104, numa temperatura de 120 °C durante 2h para amolecimento da polpa. Em seguida, foi colocada na despoldadora, triturada no moinho e levadas a estufa durante 24 h numa temperatura de 70 °C.

O Ouricuri foi cedido pelo Centro de Ciências Agrárias (CECA), localizado no município de Rio Largo - AL, latitude -9.4746874 e longitude -35.8261625. Utilizou-se a despoldadora vertical para retirar a polpa e o quebra-coco para moer o ouricuri e retirar as amêndoas, obtendo apenas o endocarpo. Em seguida foi colocado na estufa por 24h numa temperatura de 60 °C. O eucalipto foi cedido pela Casa da Indústria, localizada no município

de Maceió-AL, latitude -9.6473461 e longitude -35.73459169. A Figura 26 mostra as biomassas após o tratamento físico com tamanhos de partículas entre 2 - 4 cm.

Figura 26 – Biomassas após o tratamento físico A) Endocarpo do ouricuri; B) Endocarpo do dendê; C) Endocarpo do coco; (D) Endocarpo da macaúba; (E) Semente de açaí e (F) Eucalipto.



Fonte: (AUTOR, 2019).

3.3 Caracterização das biomassas

Para a caracterização das biomassas em termos de análise de densidade, análise elementar, análise imediata, análise termogravimétrica e FTIR foi necessário triturar todas as amostras utilizando um moinho tipo Willie modelo TE-650, do Laboratório de Tecnologia de Bebidas e Alimentos (LTBA).

3.3.1 Densidade aparente

Os ensaios para determinação de densidade aparente foram determinados com base no procedimento descrito pela norma ASTM D2854. Para a determinação da massa foi utilizada a balança analítica, SHIMADZU AY 220, com resolução 0,0000 g, com alcance máximo de 200 g. A densidade aparente foi determinada medindo o volume ocupado pela biomassa numa proveta de 50 mL. Acoplou-se a proveta na balança analítica e a massa da proveta foi registrada.

Em seguida, obteve-se as massas (g) das amostras nas três sucessivas adições nos respectivos volumes de 10 mL, 30 mL e 50 mL. Calculou-se a densidade média e o desvio padrão.

3.3.2 Análise elementar

A análise elementar foi realizada pelo Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa (PEB), da Universidade Federal de Sergipe (UFS). O experimento foi realizado num equipamento de análise elementar modelo CHN628 da LECO e os resultados foram tratados no *Software* CHN628 versão 1.30. O equipamento operou com Hélio (99,995%) e Oxigênio (99,99%) com a temperatura do forno primário em 950 °C e do Afterburner em 850 °C. Outros parâmetros foram ajustados para uma melhor sensibilidade. O equipamento foi calibrado com um padrão de EDTA (41,0 % C, 5,5 % H e 9,5 % N) usando um range de massa entre 10 – 200 mg. As amostras foram analisadas pesando-se aproximadamente 50 mg em uma folha de estranho. As razões atômicas foram determinadas pelas equações: $H/C = ((\% H / MM_{(H)}) / (\% C / MM_{(C)}))$; $O/C = ((\% O / MM_{(O)}) / (\% C / MM_{(C)}))$.

3.3.3 Análise imediata

3.3.3.1 Teor de Umidade em Base Úmida (TBU) (%)

O teor de umidade foi determinado de acordo com a NBR 14 929 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). As amostras, com massa de 10 g foram pesadas na balança analítica, modelo SHIMADZU AY 220, com resolução 0,0000 e mantidas na estufa a 105 °C (± 3 °C) para secagem durante 24h. As amostras foram retiradas da estufa e levadas para o dessecador para evitar absorção de umidade. Após resfriar, a massa das amostras foi pesada e estabilizada para uma diferença de 0,5g entre duas pesagens sucessivas. Os experimentos foram realizados em triplicata. Vale ressaltar que o tempo de secagem é inerente a cada matéria prima, podendo variar de 6 a 48 horas. Com o peso seco mensurado, o teor de umidade foi obtido pela Equação 2.

$$TBU(\%) = \frac{(m_i - m_s)}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde,

m_i é a massa inicial da biomassa em gramas (g);

m_s é a massa seca da biomassa em gramas (g).

3.3.3.2 Teor de Materiais Voláteis

A determinação do teor de materiais voláteis foi realizada com base na Norma NBR 16587 da ABNT. As amostras foram previamente secas em estufa a 105 °C durante 24h para retirada da umidade e colocadas no dessecador até o momento da pesagem. Os cadinhos foram inicialmente calcinados na mufla modelo EDG – 3PS, numa temperatura de 200 °C durante 30 min. Passado esse período, os cadinhos foram colocados no dessecador até temperatura ambiente e efetuou-se a pesagem dos mesmos. Em seguida, foram pesados nos cadinhos calcinados, 1,000g das amostras, já secas, na balança eletrônica, modelo MARK 500, com resolução 0,000 e levadas à mufla onde permaneceram por 7 min, numa temperatura de 950 °C. Após o período estabelecido, os cadinhos foram retirados da mufla e resfriados no dessecador até temperatura ambiente para posterior pesagem da massa final. O Teor de Materiais Voláteis foi calculado conforme a Equação 3.

$$Mv (\%) = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \quad (3)$$

Onde,

Mv é o teor de materiais voláteis expresso em %;

m_i é a massa inicial em gramas (g);

m_f é massa final em gramas (g);

3.3.3.3 Determinação do Teor de Cinzas

O procedimento de determinação do teor de cinzas foi realizado seguindo a norma NBR16586 da ABNT. Inicialmente, os cadinhos foram calcinados na mufla, modelo EDG – 3PS, numa temperatura de 200 °C durante 30 min. Posteriormente, foram colocados no dessecador até esfriar. Os cadinhos foram pesados na balança eletrônica, modelo MARK 500, com resolução 0,000. Com o auxílio de uma espátula, foram pesados nos cadinhos 1,000g de amostra, previamente secas em estufa à 105 °C durante 24h para eliminação da umidade. Os cadinhos contendo a amostra foram levados à mufla e calcinados numa temperatura de 800 °C durante 3h par garantir a combustão completa. Após esse período, os cadinhos foram colocados

foram colocados no dessecador para resfriar. Efetuou-se a pesagem dos cadinhos com as cinzas. A quantificação de cinzas das amostras foi dada pela Equação 4.

$$Cz (\%) = \frac{(m_f)}{m_i} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

Cz é o teor de cinzas em base úmida expresso em (%);

m_f é a massa final em g;

m_i é a massa inicial em g.

3.3.3.4 Teor de carbono fixo

Teor de carbono fixo é uma medida indireta que relaciona o teor de materiais voláteis e de cinzas. É determinado conforme a Equação 5.

$$Cf (\%) = 100 - (Mv + Cz) \quad (5)$$

de forma que Cf é o teor de carbono fixo expresso em (%), Mv é teor de materiais voláteis em base úmida expresso em (%) e Cz é o teor de cinzas em bulbo úmido expresso em (%).

3.3.4 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica consiste em verificar a variação da massa das amostras em função do aumento da temperatura ou tempo, empregando uma taxa de aquecimento pré-estabelecida. Foi realizada no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LACat), utilizando para isso uma balança SHIMADZU, modelo DTG - 60H. Utilizaram-se 10 mg da amostra, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em uma faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, sob atmosfera inerte de nitrogênio, numa vazão de 40 mL/min.

3.3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (LCMMat) um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier, modelo IRPreatige-21, com o objetivo de verificar a existência de grupamentos funcionais na

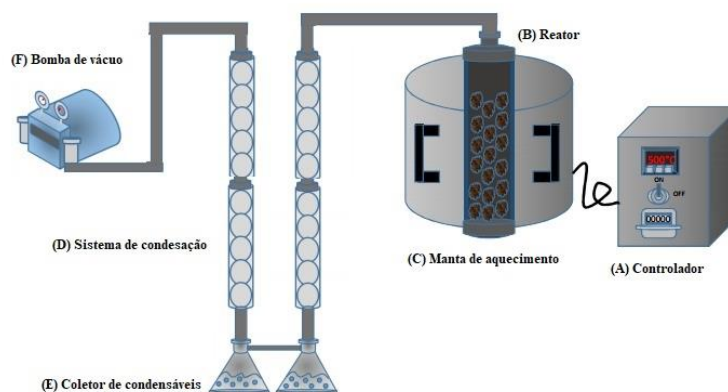
superfície das biomassas em questão. A região de varredura abrangeu de 4000 a 400 cm^{-1} , transmitância de 50 scans, utilizando pastilhas de KBr como agente dispersante.

3.4 Processo de pirólise

O processo de pirólise foi realizado na planta piloto, conforme o desenho esquemático na Figura 27. A unidade é composta por um reator tubular de aço inoxidável, com 51,2 cm de altura, diâmetro interno de 7,89 cm e flange de 19,7, um forno tubular modelo JUNG LT6 2010 de 1 kW de potência, com limite de temperatura até 1000 °C, revestido por uma manta térmica com o objetivo de isolar o sistema, diminuindo a perda de calor. É dotado de um controlador de temperatura e de taxa de aquecimento JUNG J400, modelo 6.2010 de 2,5 kW. O sistema de condensação é constituído por 4 condensadores de vidro ligados em série e resfriados por meio de um banho termostático, modelo TECNAL TE-18, a fim de condensar os gases do processo que são coletados em kitassatos de vidro conectados na parte inferior dos condensadores. Como o reator é a vácuo, é acoplado a uma bomba de vácuo FANEM, modelo 089 Cal, numa pressão negativa de 20 kPa. Antes da sucção da bomba existe um filtro de carvão, a fim de evitar que gotículas do produto líquido sejam arrastadas e danifiquem o equipamento.

As condições de processo foram determinadas mediante os resultados mais expressivos em termos de rendimento em produto líquido do planejamento experimental fatorial completo 2^3 aplicado para o endocarpo do coco. Dessa forma, as condições para as demais biomassas foram temperaturas de 400 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de residência de 2h. A temperatura do banho termostático para o resfriamento dos condensadores foi de 5°C.

Figura 27 - Desenho esquemático da unidade de pirólise constituído por (A) Controlador de temperatura e taxa de aquecimento; (B) Reator de pirólise (C) Manta de aquecimento (D) Sistema de condensação em série; (E) Coletor do produto líquido da pirólise; (F) Bomba de vácuo.



Fonte: Adaptado de (SANTOS, 2017).

Para a obtenção do quantitativo dos produtos da pirólise, os cálculos do rendimento em massa para os produtos sólido, líquido e gasoso foi obtido conforme as Equações 6, 7 e 8.

$$R_{sólido} = \frac{m_{carvão}}{m_{inicial}} \times 100\% \quad (6)$$

$$R_{líquido} = \frac{m_{óleo}}{m_{inicial}} \times 100\% \quad (7)$$

$$R_{gasoso} = 100\% - (R_{sólido} + R_{líquido}) \quad (8)$$

Onde,

$m_{carvão}$: massa de carvão obtida na pirólise;

$m_{óleo}$: massa de bio-óleo obtida na pirólise;

$m_{inicial}$: massa de biomassa inicial;

R_{gasoso} : Rendimento gasoso;

$R_{líquido}$: Rendimento líquido;

$R_{sólido}$: Rendimento sólidos.

A fase aquosa do produto líquido (extrato pirolenhoso) foi caracterizada por cromatografia gasosa e aplicado nos testes de susceptibilidade antimicrobiana. Os demais produtos foram aproveitados para fim de pesquisa. A saber: fase orgânica (bio-óleo) foi caracterizado por cromatografia e avaliado como potencial biocombustível. O produto sólido (biochar) foi caracterizado e aplicado como bioadsorvente. Não houve aproveitamento do produto gasoso.

3.5 Análises cromatográficas

3.5.1 Extração Líquido-Líquido (LLE) da fase aquosa do produto líquido da pirólise

A Extração Líquido-Líquido é uma técnica que se fundamenta na diferença de solubilidade dos compostos em solventes específicos (WEI et al, 2014). A extração líquido-líquido foi realizada utilizando como solvente diclorometano P.A., 99,8% de pureza. Em um tubo de ensaio de 10 mL foram adicionados 2 mL da fase aquosa e 1 mL de diclorometano. Com uma pipeta Pasteur a solução foi homogeneizada e aguardou-se a separação de fases. A fase inferior (solúvel em diclorometano) foi transferida para outro tubo de ensaio de igual

volume, previamente pesado. A fração aquosa foi extraída mais 4 vezes com diclorometano e permaneceu na capela para total volatilização do solvente.

3.5.2 Preparo de amostras para injeção em GC/MS

Após a extração líquido-líquido, foram pesados, em balança analítica SHIMADZU, modelo AY220, 100 mg da fase extraída num balão volumétrico de 10 mL. Completou-se o volume do balão com diclorometano até o menisco e agitou-se. Transferiram-se 200 μ L do balão de 10 mL para um balão de 1 mL. Completou-se novamente o volume do balão de 1 mL com diclorometano até o menisco e transferiu-se a amostra para o *vial* devidamente identificado para posterior análise. A concentração final de cada amostra foi 2000 ppm.

3.5.3 Condições cromatográficas para CG/MS

As amostras do extrato pirolenhoso do endocarpo do coco (EP-CO), extrato pirolenhoso do endocarpo do dendê (EP-DE), extrato pirolenhoso do endocarpo da macaúba (EP-MA), extrato pirolenhoso do endocarpo do ouricuri (EP-OU), extrato pirolenhoso do eucalipto (EP-EU) e extrato pirolenhoso da semente de açaí (EP-SA) foram analisados num cromatógrafo gasoso da SHIMADZU com coluna convencional apolar NST 05 de composição 5% difenil, 95% dimetilpolisiloxano, com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm, espessura de 0,25 μ m. As condições operacionais foram determinadas segundo (BISPO, 2018) com as devidas otimizações.

Foi utilizada uma metodologia com programação linear de temperatura onde o aquecimento da coluna iniciou-se em 60 °C durante 2 minutos, aumentando a temperatura para 280 °C numa taxa de aquecimento de 5 °C/min, permanecendo nesta temperatura final por 5 minutos. As amostras foram injetadas em volume de 1 μ L numa concentração de 2000 ppm no modo *splitless*, com razão de Split de 50%. A temperatura da interface e da fonte de íons foram mantidas em 280 °C. A pressão da coluna foi de 40,7 kPa, o fluxo total de gás manteve-se em 43,8 mL/min e uma velocidade linear de 32,6 cm/s. O espectrômetro de massas era do tipo quadropolar e realizava a ionização por impacto de elétrons (EI), com 70 eV. A varredura foi realizada no modo *SCAN* numa faixa de 45 a 400 Daltons.

O processamento dos dados foi realizado através do *software* GCMS – *Solutions* e identificação dos compostos foi realizada através da comparação dos espectros de massa gerados para cada amostra com os espectros de massas disponíveis nas bibliotecas NIST -11 e

NIST -14, considerando uma similaridade acima de 80%. Para este trabalho, a confirmação dos compostos identificados na NIST, foi dada por meio da comparação dos índices de retenção obtido com os índices de retenção disponíveis na literatura pelo método de Van Den Dool e Kratz. Os padrões de hidrocarbonetos lineares (C8-C30) foram injetados com a mesma programação de temperatura das amostras da fase aquosa.

3.6 Realização dos testes de susceptibilidade a antimicrobianos

Os testes de susceptibilidade a antimicrobianos realizados neste trabalho consistiu nas técnicas de difusão em ágar por poços para determinar, de maneira qualitativa, se o extrato pirolenhoso detém atividade antifúngica e foi realizado um teste de microdiluição em caldo a fim de determinar a concentração mínima inibitória da fase aquosa para diferentes extratos pirolenhos. Para o teste de difusão em ágar por poços foi utilizado o extrato pirolenhoso (EP-CO), obtido por pirólise nas condições de 400 °C de temperatura, 10 °C/min de taxa de aquecimento e tempo de residência de 2 horas. Para os testes de concentração mínima inibitória (MIC), foram utilizados os extratos pirolenhos (EP-DE), (EP-MA), (EP-EU) e (EP-SA), obtidos nas mesmas condições do extrato (EP-CO).

3.6.1 Cultivo dos microrganismos para testes de inibição

Antes da repicagem dos fungos e bactérias os materiais como ponteiras, tubos de ensaio com água destilada e meio de cultura foram esterilizados. O meio de cultura utilizado foi o ágar Sabouraud. Após essa etapa, o meio de cultura esterilizado foi transferido para tubos de ensaio inclinados para realização da repicagem dos fungos e vertido nas placas para repicagem de bactérias e os demais testes de difusão. Os microrganismos isolados foram os fungos *Microsporium gypseum*, *Fusarium sp.*, *Trichosporon sp.*, *alternaria sp.*, *Candida albicans* e as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

Foi realizado o isolamento direto por meio da identificação estrutural e transferência do patógeno para o meio de cultura com auxílio de um estilete previamente flambado. Os microrganismos foram incubados até o crescimento da colônia e repicados em tubos de ensaio com meio inclinado para os fungos e em placas para as bactérias.

3.6.2 Teste de difusão em ágar por poço

Para realização dos testes, preparou-se inicialmente uma solução de microrganismos adicionando-se 3 mL de água destilada ao tubo de ensaio inoculado seguindo os procedimentos do item anterior. Foi feita uma raspagem do microrganismo e a solução foi vertida em um novo tubo de ensaio e agitado no vórtex, modelo, QL-901, para obter uma suspensão homogênea.

Para a realização dos testes de difusão em ágar por poços, foram seguidas as especificações estabelecidas pelo *Clinical and Laboratory Standards Institute* (CLSI). As placas de Petri foram inoculadas com as suspensões de microrganismos preparadas com auxílio de um *swab*. Utilizando ponteiras esterilizadas, foram feitos três poços de aproximadamente 6 mm de diâmetro. Cada poço foi preenchido com 20 μ L do extrato pirolenhoso, 20 μ L de fluconazol (25 μ g/mL) que funciona como controle positivo e o terceiro poço permaneceu vazio, observado como controle negativo como mostra a Figura 28. As placas foram incubadas a 37°C por 24h no caso das leveduras e bactérias, e por 96h para fungos filamentosos. A medidas dos halos de inibição foram realizadas com a régua em milímetros.

Figura 28 - Placa inoculada para o teste de difusão por poço



Fonte: (AUTOR, 2019).

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização das biomassas *in natura* estudadas, os resultados do planejamento experimental aplicado para realização das pirólises, a caracterização cromatográfica para identificação dos compostos presentes na fase aquosa do produto líquido das pirólises das diferentes biomassas e ainda os resultados dos testes de susceptibilidade do extrato pirolenhoso em fungos e bactérias.

4.1 Caracterização da biomassa

4.1.1 Densidade aparente

A Tabela 8 apresenta os resultados de densidade aparente para as diferentes biomassas em estudo.

Tabela 8 - Análise de densidade para diferentes biomassa lignocelulósicas

Biomassa	Densidade (g/cm ³)	Desvio padrão
Endocarpo do coco	0,687	0,003
Endocarpo de dendê	0,739	0,005
Endocarpo de macaúba	0,689	0,002
Endocarpo do ouricuri	0,799	0,016
Eucalipto	0,326	0,002
Semente de açaí	0,803	0,004

Fonte: (AUTOR, 2019).

Analisando a Tabela 8 é possível perceber que as densidades das biomassas são semelhantes em função da própria taxonomia. Dentre as palmeiras estudadas o endocarpo do dendê apresou a menor densidade aparente de 0,7388 (g/cm³) e o endocarpo do ouricuri apresentou maior densidade de 0,7986 (g/cm³). O eucalipto apresentou menor densidade aparente de 0,3255 (g/cm³), próximo do valor encontrado por (PEREIRA et al., 2000). Embora a densidade da biomassa não tenha influência direta nos produtos da pirólise, a taxa de degradação primária que é referente a liberação de voláteis é influenciada tanto pela densidade da biomassa como pela temperatura de degradação, resultados estes comprovados por (CHAURASIA; BABU, 2003). Além disso, como discutido por (BRIDGWATER, 2012;

ISAHAK *et al.*, 2012) a densidade das partículas são importantes para estudo dos parâmetros do leito de alguns reatores como o fluidizado, por exemplo.

4.1.2 Análise elementar

Os resultados da composição elementar, que expressa os valores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O) presentes nas biomassas estudadas estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 - Composição elementar das biomassas

Biomassa	% C	%H	%N	O%*	H/C	O/C
EN-CO	49,03	6,574	0,1521	44,24	0,621	0,677
EN-DE	50,01	6,609	0,3614	43,02	0,630	0,645
EN-MA	48,27	6,143	0,2309	45,36	0,655	0,705
EN-OU	48,35	6,491	0,1561	45,00	0,621	0,698
EU	44,75	6,157	0,0340	49,06	0,606	0,822
SA	42,25	6,708	0,8069	50,23	0,525	0,892

*Obtido por diferença

EN-CO = Endocarpo do coco; EN-DE = Endocarpo do dendê;

EN-MA = Endocarpo da macaúba; EN-OU = Endocarpo do

ouricuri; Eu = Eucalipto; SA = Semente de açaí

Fonte: (AUTOR, 2019).

Segundo Macedo, Rousset & Vale (2014), a importância de fazer um mapeamento dos constituintes químicos inorgânicos presentes na biomassa reside no fato de que estes são os elementos base para formação dos polímeros de celulose, hemicelulose e lignina. Aponta ainda que altos teores de carbono elementar sinalizam teores mais elevados de lignina, tendendo a formar mais produtos sólidos em processos pirolíticos, enquanto que altos teores de oxigênio estão associados a presença umidade e também de holocelulose (celulose + hemicelulose) que tendem a se decompor formando compostos voláteis e compostos oxigenados como aldeídos fenóis e cetonas. Para as biomassas em estudo, verificou-se o maior teor de carbono elementar para o endocarpo do dendê com 50,01% e menor teor para a semente de açaí com 42,25%. Foi obtido um teor de hidrogênio elementar entre 6,0 – 6,7% e o teor de nitrogênio elementar não excedeu 1%, conforme previsto por (KHAN *et al.*, 2008). As quantidades de oxigênios foram relativamente próximas, entre 43-50% para todas as biomassas, sendo mais expressiva para a semente de açaí com 50,23%.

As razões atômicas calculadas entre os compostos elementares como H/C e O/C estão relacionadas com o teor hemicelulose e celulose da biomassa. Altos índices de H/C estão relacionados ao grau de saturação das moléculas e quanto maior H/C mais saturadas e menos condensadas são as moléculas (BISPO, 2018). Já a razão O/C, implica em quantidades maiores de hemicelulose e celulose presente na biomassa, conseqüentemente indica a tendência de formar compostos oxigenados (LIU & BALASUBRAMANIAN, 2013).

4.1.3 Análise imediata

O resultado das análises imediatas de umidade, materiais voláteis, teor de cinzas e carbono fixo para as biomassas em estudo estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Análise imediata da biomassa de diversos materiais lignocelulósicos.

Biomassa	Umidade (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono fixo (%)
EN-CO	5,59±0,106	79,28±0,035	4,19±0,511	14,32±1,662
EN-DE	4,69±0,108	73,92 ±0,218	4,07±0,139	22,01±0,816
EN-MA	6,44±0,383	73,86±0,560	4,14±0,626	21,99±0,066
EN-OU	8,06±0,540	77,16±1,953	3,53±0,060	19,31±1,8924
EU	6,69±0,458	76,35±0,585	2,60±0,033	21,05±0,551
SA	8,07±0,539	88,19±0,407	4,07±0,575	7,74±0,982

EN-CO = Endocarpo do coco; EN-DE = Endocarpo do dendê; EN-MA = Endocarpo da macaúba; EN-OU = Endocarpo do ouricuri; Eu = Eucalipto; SA = Semente de açaí

Fonte: (AUTOR, 2019).

O teor de umidade da biomassa é um parâmetro importante em processos termoquímicos, visto que este influencia na pirólise, pois quanto mais elevada a umidade, maior será o gasto energético refletindo no aumento do custo total do processo (COLEN, 2011). Além disso, afeta as propriedades físicas e a qualidade do produto líquido da pirólise, refletindo na porcentagem de água presente tanto na fração aquosa quanto no bio-óleo. Teores moderados de umidade, entre 5-10% são considerados ideais para o processo de pirólise, segundo (BRIDGWATER, 2015; DEMIRBAS, 2004a). Dessa forma, reduzir esse parâmetro da biomassa antes da pirólise resulta na melhoria da eficiência energética do processo e aumenta a qualidade do produto líquido (KAN; STREZOV; EVANS, 2016). Os resultados de umidade apresentados na Tabela 10 mostram que as biomassas estão dentro do percentual recomendado

pelos autores citados, sendo o endocarpo do dendê a biomassa com menor teor de umidade, em torno de 4,69% e a semente de açaí com a umidade mais elevada de 8,07%.

É importante ter conhecimento quanto ao teor de voláteis, pois estes estão relacionados com a quantidade de matéria orgânica presente na biomassa que se decompõe na primeira etapa da pirólise, passando posteriormente por processos de craqueamento e muitos rearranjos químicos, gerando compostos no condensáveis que constituirão o bio-óleo (TEIXEIRA et al., 2014). As biomassas estudadas apresentaram teores muito próximos de compostos voláteis, sendo a macaúba a biomassa com menor teor de voláteis, 73,86 % e a semente de açaí apresentou o maior teor de voláteis, 88,19%.

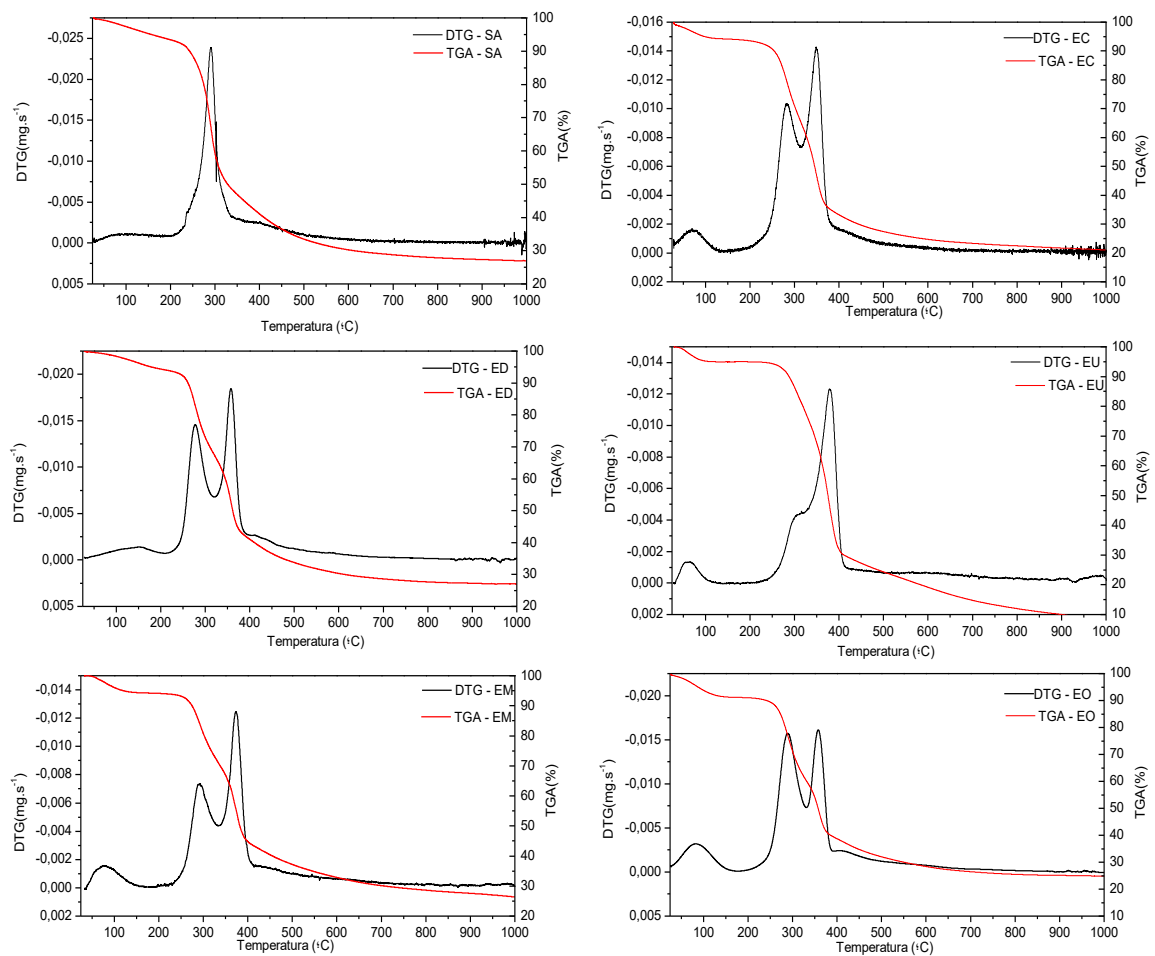
As cinzas calculadas para as biomassas são resíduos gerados na carbonização já que as mesmas apresentam em sua composição tanto materiais orgânicos como inorgânicos. Um alto teor de cinzas indica a diminuição do poder calorífico do material, além de indicar a presença de minerais alcalinos, como a sílica, que pode se fundir e causar incrustações nos reatores diminuindo assim sua eficiência. Em relação ao produto líquido da pirólise, altos valores de cinzas provocam uma redução no rendimento de produtos líquidos, entretanto aumenta o rendimento em produtos sólidos e gasosos (BUSTAMANTE-GARCÍA et al., 2013; DEMIRBAS, 2004b). O teor de cinzas encontrado neste trabalho foi desejável, visto que apresentou valores baixos, sendo o maior de teor de 4,1% atribuído ao endocarpo do coco e o menor valor de 2,60% para o eucalipto. Essa diferença se atribui ao fato de que materiais lenhosos, como o caso do eucalipto tendem a apresentar conteúdo mais baixo de cinzas (DEMIRBAS, 2004b).

O teor de carbono fixo está associado ao material restante após a saída dos compostos voláteis e das cinzas, bem como a umidade da biomassa. Depende muito mais dos materiais voláteis, já que normalmente os teores de cinzas são menos expressivos. Para (VIEIRA et al., 2013) este parâmetro está relacionado com o poder calorífico superior independentemente do material utilizado. O teor de carbono fixo elevado é favorável para sistemas de pirólise que visam a produção de carvão (RÓZ et al., 2015). Das biomassas estudadas, percebeu-se um baixo teor de carbono fixo para a semente de açaí de 7,74% e um alto teor de carbono fixo para o endocarpo do dendê com 22,01%.

4.2 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

O estudo da decomposição térmica das biomassas *in natura*, foi realizado por meio de curva de TGA/DTG, sob atmosfera de nitrogênio e os resultados estão dispostos na Figura 29 que representa a perda de massa em função da temperatura.

Figura 29 – Análise termogravimétrica da semente de açaí (S.A), do endocarpo do coco (EC), do endocarpo do dendê (ED), do eucalipto (EU), endocarpo da macaúba (EM), endocarpo do ouricuri (EO).



Fonte: (AUTOR, 2019).

Segundo (DUARTE et al., 2017) é próprio do processo de pirólise diferentes reações de despolimerização e desodorização advindas da decomposição dos polissacarídeos e polímeros orgânicos que compõem as biomassas. Alguns eventos de decomposição de materiais lignocelulósicos já foram discutidos por diversos autores como (ALIAS et al., 2014; LIRA; SILVA; ANDERSEN, 2014; YANG et al., 2007). Dessa forma, analisando a Figura 29,

percebe-se que para a semente de açaí (S.A) houve uma redução inicial de massa de 2,60% até aproximadamente 100 °C que pode ser atribuída à umidade da biomassa. Em seguida, notou-se uma estabilidade térmica do material até 225 °C. A partir dessa temperatura houve uma perda de massa mais acentuada, cerca de 46,46%, e iniciou-se o processo de degradação de carboidratos (hemicelulose e celulose) e após 340 °C inicia-se lentamente a degradação da lignina, semelhante ao descrito no trabalho de (RAMBO et al., 2015).

Para o endocarpo do coco (EC), notou-se a formação de um pico no início da curva termogravimétrica que se estendeu até cerca de 110 °C com perda baixa de 5,10%, referente a umidade. Logo após, foi possível observar a presença de dois picos: o primeiro se iniciou entre 200 e 300 °C, com perda de massa de 22,63%, indicando, com grande probabilidade, a degradação de componentes mais voláteis e outra região entre 320 e 400°C com perda de massa de 29,83%, ambas as regiões sugeriram a degradação da celulose e da hemicelulose, respectivamente. A partir de 380 °C já iniciou-se também a degradação da lignina que se estabilizou em 620 °C, aproximadamente, quando as perdas de massa foram minimizadas. Esse comportamento foi semelhante ao descrito por (ALIAS et al., 2014).

A partir da curva de TGA do endocarpo do dendê (ED) foi possível observar uma perda de massa inicial próxima dos 100 °C que pode ser atribuída a evaporação da água, seguida de uma perda mínima entre 125 e 220 °C de 3,56%. Uma perda de massa significativa de 30,23% pôde ser notada entre 250 e 340 °C que estão associadas a degradação da hemicelulose e celulose. Outra região de perda de 16,27% foi inferida a partir de 340°C até 370 °C onde continuou a degradação da celulose. Em temperaturas superiores a 370 °C grande parte da celulose já foi degradada segundo (YANG et al., 2007) e os picos que aparecem logo após é provável que se refira ao início da degradação da lignina. Para (LIRA; SILVA; ANDERSEN, 2014) as temperaturas iniciais oxidam mais evidentemente os compostos voláteis, enquanto que as temperaturas mais elevadas são referentes à queima do carbono fixo.

Para o TGA do eucalipto (EU), foi possível perceber a perda de água da biomassa próximo de 5% entre 25°C e 110°C. Com o aumento da temperatura foi possível perceber um pico de 280 a 320°C e outro pico de 320 a 410°C, referente a degradação da hemicelulose e celulose com uma perda de massa de 55%. Após 380 °C a lignina começou a ser degradada e a estabilização da curva se acentuou após 410°C onde a perda de massa foi praticamente nula.

Para o endocarpo da macaúba (EM), onde perceberam-se três picos acentuados, sendo o primeiro entre 25 e 125 °C, com perda de massa próximo de 6% referente ao material de água contido na biomassa. A hemicelulose iniciou a degradação a partir de 240 °C e o segundo pico

iniciou-se numa temperatura aproximada de 350 °C. A perda de massa nessa região foi de 49%. A partir de 380 °C, provavelmente começou a degradação da lignina do material.

Analisando a curva de TGA do endocarpo do ouricuri (EO), notou-se a presença do primeiro pico entre 26 °C e 125 °C, com perda de 7,89% que pode estar associado a volatilização de grupos hidroxila comuns no processo de desidratação. Conforme a temperatura aumentava, foi possível notar o aparecimento de dois picos entre 250 e 310°C, com uma perda de 22,79% e entre 310 a 360 °C, com perda de massa de 18,38%. Estas perdas podem estar associadas a degradação da hemicelulose e da celulose. Após 360 °C continuou havendo perda de massa que pôde ser associada a lignina, com a estabilização da curva após 600 °C onde a perda de massa é mínima. Este comportamento foi semelhante ao obtido por (MEILI et al., 2015) que estudaram a influência da temperatura da pirólise de endocarpo de ouricuri nos rendimentos dos produtos. A Tabela 11 apresenta, de maneira sintetizada, as regiões bem como os eventos referentes a cada perda de massa numa dada faixa de temperatura.

Tabela 11 – Relação dos eventos de perda de massa para análise termogravimétrica do endocarpo do coco (EM-CO), do endocarpo do dendê (EN-DE), do endocarpo do ouricuri (EM-OU) e semente de açaí (SE-AC).

Biomassa	Região	Evento térmico	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
EN-CO	1	Perda de água	25-110	5,10
	2	Degradação da celulose e hemicelulose	200-300	52,46
	3	Degradação da lignina	A partir de 380	-
EN – DE	1	Perda de água	25-100	3,6
	2	Degradação da celulose e da hemicelulose	250-370	46,5
	3	Degradação da lignina	A partir de 370 °C	-
EN- MA	1	Perda de água	25-110	5,0
	2	Degradação da celulose e da hemicelulose	280-410	55,0
	3	Degradação da lignina	A partir de 370 °C	-
EN-OU	1	Perda de água	25-125	7,9
	2	Degradação da hemicelulose e celulose	250 – 360	41,2
	3	Degradação da lignina	>360	-
EU	1	Perda de água	25-125	6,0
	2	Degradação da hemicelulose e celulose	240-350	49
	3	Degradação da lignina	A partir de 380 °C	-
SE-AC	1	Perda de água	25-100	2,6
	2	Degradação de hemicelulose e celulose	225-340	46,5
	3	Degradação da lignina	340-700	-

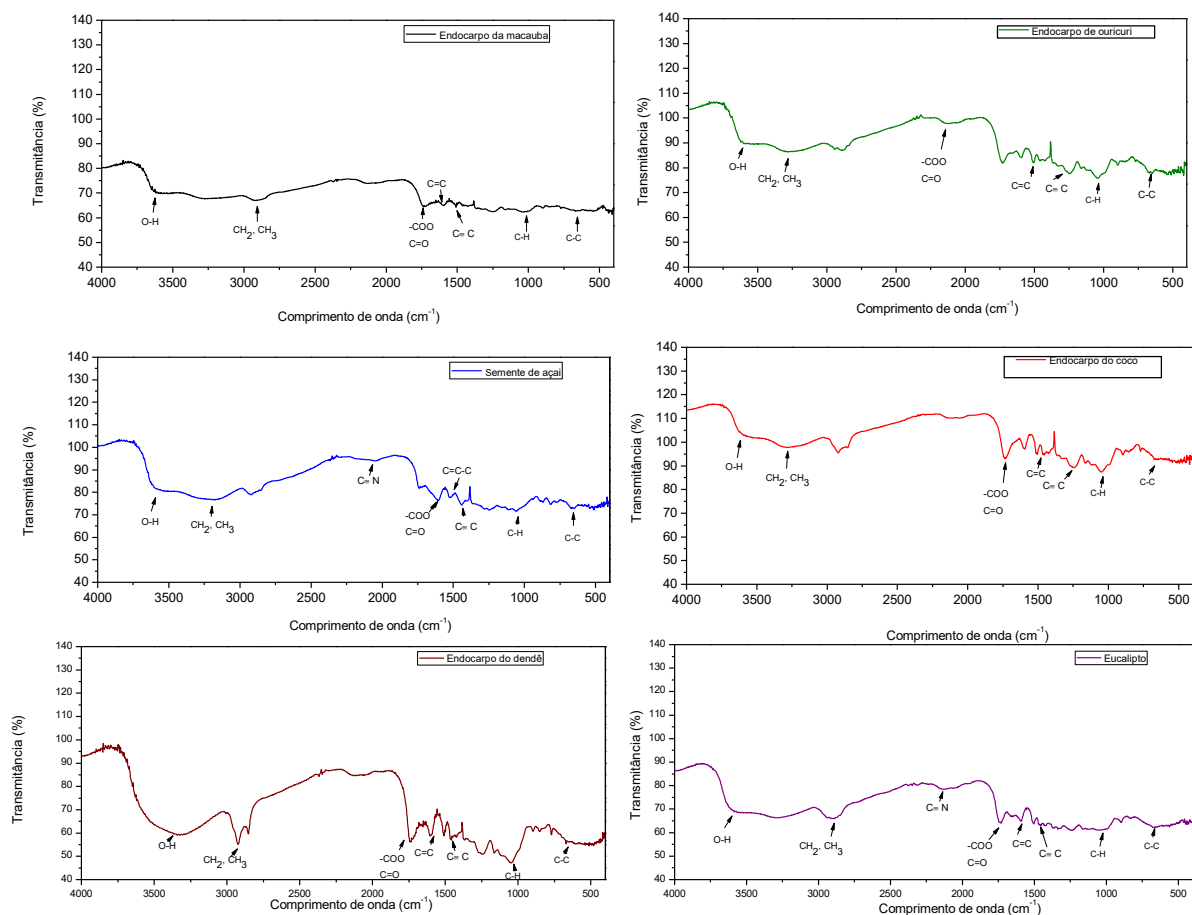
Fonte: (AUTOR, 2019).

De maneira geral, é possível perceber um comportamento de degradação térmica com regiões semelhantes para as biomassas em estudo, de maneira que assegurou a utilização da mesma temperatura de pirólise para os seis materiais aqui descritos.

4.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR determinados para as diferentes biomassas, estão apresentados na Figura 30. Foram obtidos numa faixa de 4000 a 400 cm^{-1} do infravermelho, onde o mesmo sugere a existência de diferentes grupos funcionais como hidroxilas e fenóis nessa faixa (SILVERSTEIN et al. 2007).

Figura 30 – Espectros de infravermelho para o endocarpo da macaúba, do ouricuri, semente de açaí, endocarpo do coco, endocarpo do dendê e eucalipto.



Fonte: (AUTOR, 2019).

Para (SILVERSTEIN, 2007), a região de grupamentos funcionais está logo no início do espectro onde é possível encontrar grupos como ácido carboxílico, fenol, enol, vibrações de -NH de aminas primárias e secundárias, grupos carboxilas, característicos de grupos de

compostos que são detectados no produto líquido da pirólise. Quando é detectada a presença de grupamentos entre 900 e 400 cm^{-1} , este pode ser um indicativo da presença de compostos aromáticos, presente na lignina. Dessa forma, das interpretações que podem ser atribuídas aos FTIRs para as biomassas em questão, percebe-se uma vibração em 3549,44, 3338,82, 3562,97, 3587,7, 3579,50, 3560,72 cm^{-1} para o endocarpo do coco, dendê, da macaúba, do ouricuri, eucalipto e semente de açaí, respectivamente, que indica uma ligação do tipo O-H, provavelmente relacionada a presença de umidade ou água colada como descrito por (AHMAD et al., 2012; CHEN et al., 2011). Outros autores como (KIM et al., 2013) sugerem que as vibrações de estiramento de – OH que podem estar relacionadas também a fenóis decorrentes da degradação da hemicelulose e da celulose.

As bandas em 2933,39, 2928,12, 2891,26, 2878,48, 2882,99 e 2911,57 cm^{-1} foram atribuídas a vibrações de estiramento – CH, mais precisamente CH_2 e CH_3 , presente na hemicelulose para o endocarpo do coco, dendê, da macaúba, do ouricuri, eucalipto e semente de açaí, respectivamente, semelhante ao comprimento de onda identificado por (CHEN et al., 2011). Os picos 1732,89, 1733,64, 1720,85, 1683,99, 1729,13 e 1614,04 cm^{-1} representaram provável estiramento da ligação éster $\text{C}=\text{O}$ para o endocarpo do coco, dendê, da macaúba, do ouricuri, eucalipto e semente de açaí, respectivamente, descrito também por (SILVERSTEIN, 2007) e por (CHEN & CHEN, 2009; GHOSH et al., 2011) como sendo ésteres fenílicos. Para as bandas de 1600-1400 cm^{-1} pode ser atribuído a presença de estiramento $\text{C}=\text{C}$ referente a anéis aromáticos presentes em cetonas conjugadas, segundo (GHOSH et al., 2011). Para este trabalho foram encontradas bandas em 1570,41, 1596,74, 1596,74, 509,48 e 1447,05 cm^{-1} para o endocarpo do coco, dendê, da macaúba, do ouricuri e eucalipto, respectivamente

Bandas com comprimentos de onda próximos de 1500 cm^{-1} , como apresentado pela semente de açaí, como 1527,54 cm^{-1} , foram determinados como $\text{C} = \text{C} - \text{C}$ alongamento no anel aromático, presente no eucalipto e identificacado no trabalho de (AHMAD et al., 2012). As bandas de absorção em 1268,03, 1260,51, 1235,69, 1210,86, 1262,76 e 1246,22 cm^{-1} para o endocarpo do coco, dendê, da macaúba, do ouricuri, eucalipto e semente de açaí, respectivamente, presentes podem estar relacionadas a presença de grupamento amina por (SILVERSTEIN, 2007). As bandas localizadas entre 900 e 690 cm^{-1} foram 867,86, 849,8, 887,42, 688,09, 894,94 e 878,39 para o endocarpo do coco, dendê, da macaúba, do ouricuri, eucalipto e semente de açaí, respectivamente, são referentes a desdobramentos de aromáticos C-H comuns de estruturas de hemicelulose e lignina (KIM et al., 2013) e bandas entre 700 e 400 cm^{-1} foram referentes a estiramentos C-C presente na lignina, apresentando 510,57, 501,54,

688,09, 526,37, 663,79, 683,57 cm^{-1} para o endocarpo do coco, dendê, da macaúba, do ouricuri, eucalipto e semente de açaí, respectivamente (NASCIMENTO et al., 2012). A Tabela 12 faz uma síntese dos estiramentos encontrados para cada uma das biomassas estudadas.

Tabela 12 – Identificação de grupos funcionais de biomassas residuais a partir de espectroscopia de infravermelho pela transformada de Fourier.

Comprimento de onda (cm^{-1})	Estiramento	EN-CO	EN-DE	EN-MA	EN-OU	EU	SA
3600-3200	O-H	3549,44	3338,82	3562,97	3587,79	3579,50	3560,72
2900	CH ₂ e CH ₃	2933,39	2928,12	2891,26	2878,48	2882,99	2911,57
2300	C-N	-	-	-	-	2330,88	2269,43
1750-1600	-COOH, C=O	1732,89	1733,64	1720,85	1683,99	1729,13	1614,04
1600-1400	C=C	1570,41	1596,74	1596,74	1509,48	1447,05	-
1500	C=C-C	-	-	-	-	-	1527,54
1360 - 1180	C≡C	1268,03	1260,51	1235,69	1210,86	1262,76	1246,22
900-700	C-H	867,86	849,8	887,42	688,09	894,94	878,39
700-400	C-C	510,57	501,54	688,09	526,37	663,79	683,57

Fonte: (AUTOR, 2019).

4.4 Resultados do planejamento experimental 2³ para o endocarpo do coco

A Tabela 13 apresenta os resultados dos rendimentos em produto líquido da pirólise (y), obtidos a partir das alterações das variáveis temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência.

Tabela 13 – Rendimentos em produto líquido para a pirólise do endocarpo do coco sob diferentes condições.

Ensaio	y ₁	y ₂	y
1	47,10	46,80	46,95
2	48,37	49,32	48,85
3	47,40	48,50	47,95
4	46,97	48,30	47,64
5	55,50	53,60	54,55
6	53,10	48,90	51,00
7	49,27	47,37	48,32
8	47,00	48,08	47,54

Fonte: (AUTOR, 2019).

Onde y_1 é o rendimento em produto líquido da primeira batelada de ensaios, y_2 é o rendimento das duplicatas, y é a média dos rendimentos em produto líquido (PL). Na Tabela 14 estão expressos os valores dos efeitos principais e de interação para as variáveis estudadas, bem como média global dos experimentos e o erro padrão associado para uma confiança de 95%.

Tabela 14 –Tabela de efeitos para o planejamento fatorial completo 2³ da pirólise do endocarpo do coco.

Estimativa dos efeitos; Var.: Rendimento PL (%); R-sqr=0,9486; Adj:0,9036; Planejamento 2**(3-0); MS Residual=0,7949; Rendimento PL (%)

Fatores	Efeitos	Std. Err.	t(8)	p	-90,00% Cnf. Limt	90,00% Cnf. Limt	Coeff.	Std. Err. Coeff.	-90, % Cnf. Limt	+90, % Cnf. Limt
Média global	49,399	0,223	221,631	0,000	48,885	49,913	49,399	0,223	48,885	49,913
(1) T	-0,088	0,446	-0,196	0,849	-1,115	0,940	-0,044	0,223	-0,558	0,470
(2) Tx	-3,075	0,446	-6,898	0,000	-4,103	-2,047	-1,538	0,223	-2,051	-1,024
(3) t	3,108	0,446	6,971	0,000	2,080	4,135	1,554	0,223	1,040	2,068
12	-0,460	0,446	-1,032	0,332	-1,488	0,568	-0,230	0,223	-0,744	0,284
13	-0,878	0,446	-1,969	0,085	-1,905	0,150	-0,439	0,223	-0,953	0,075
23	-2,970	0,446	-6,663	0,000	-3,998	-1,942	-1,485	0,223	-1,999	-0,971
123	0,645	0,446	1,447	0,186	-0,383	1,673	0,323	0,223	-0,191	0,836

Fonte: (AUTOR, 2019).

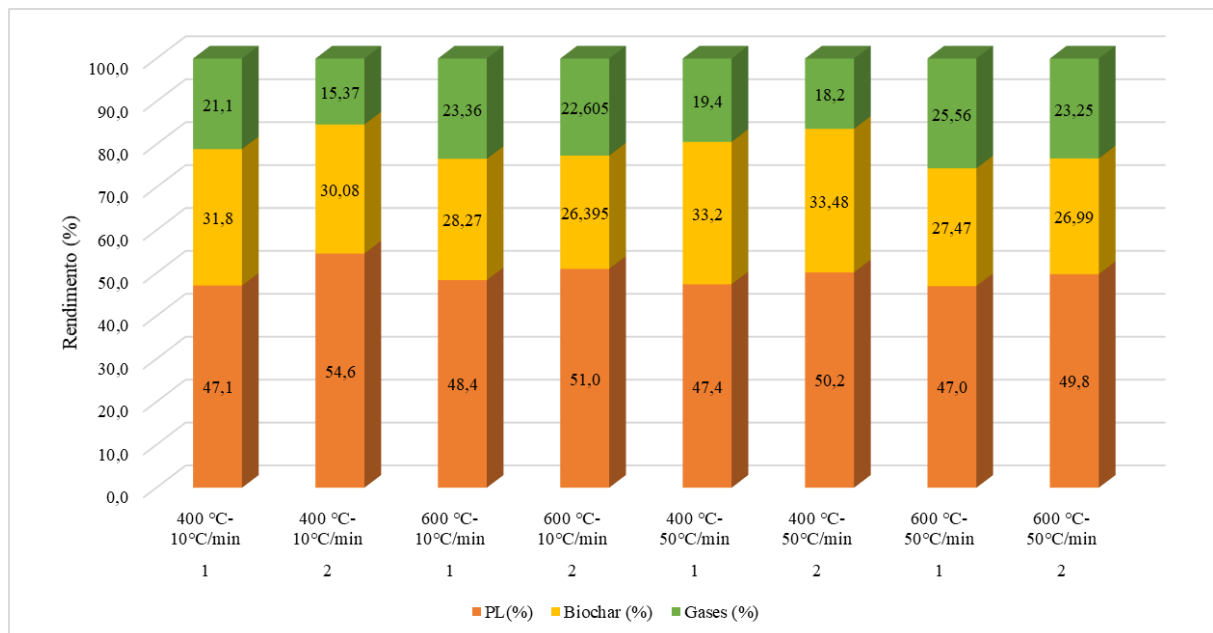
Segundo (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001), para avaliarmos a significância estatística dos efeitos, para uma confiança, neste experimento de 95%, consideraremos estatisticamente significativo, um efeito cujo valor absoluto é superior a $t_N \times s(\text{efeito})$, onde t_N é a distribuição de Student para N graus de liberdade e $s(\text{efeito})$ é o erro experimental para um efeito. Dessa forma, para o planejamento em questão obteve-se $t_8 \times s(\text{efeito}) = 2,306 \times 0,446 = 1,0284$. Aplicando esse critério aos valores da Tabela 14, infere-se que apenas os efeitos principais de taxa de aquecimento e tempo de residência apresentaram resposta significativa e em termos de interações apenas a interação 23, referente a interação da taxa de aquecimento com o tempo de pirólise, mostrou-se significativa.

Dessa forma, é possível perceber que o tempo de pirólise foi um fator que influenciou positivamente no rendimento do produto líquido, de maneira que para o valor máximo do nível estudado (2h) para essa variável houve um aumento na resposta, mesmo que pouco expressivo. Em relação a taxa de aquecimento, para o nível inferior do planejamento (10°C/min), houve um favorecimento da produção de líquido pirolítico, ou seja, menores taxas de aquecimento

favoreceram o rendimento. Houve ainda a interação dos dois efeitos temperatura e taxa de aquecimento, de modo que o nível superior do tempo (2h) com o nível inferior da taxa de aquecimento (°C/min) favorecem a resposta da pirólise em termos de produto líquido.

A partir dos resultados do planejamento foi possível avaliar os rendimentos dos produtos obtidos a partir da pirólise do endocarpo do coco para as diferentes condições de tempo de residência, para as taxas de aquecimento e temperaturas estudadas, como apresentado na Figuras 31.

Figura 31 - Rendimento em produto líquido da pirólise, biochar e gases não condensáveis para temperaturas de 400 °C e 600°C, taxas de aquecimento de 10 °C/min e 50 °C/min e tempo de residência de 1h e 2h.



Fonte: (AUTOR, 2019).

Com base nos resultados de rendimento em produto líquido, foi construído o modelo estatístico, no qual observou-se uma relação linear entre os fatores taxa de aquecimento (x_2) e tempo (x_3), na forma normalizada entre -1 e +1, e a variável dependente rendimento y (%), como resposta estudada, conforme apresenta a Equação 8.

$$y (\%) = 49,399 - 1,538 x_2 + 1,554 x_3 - 1,485 x_2 x_3 \quad (8)$$

$(\pm 0,315)$ $(\pm 0,314)$ $(\pm 0,314)$ $(\pm 0,315)$

De posse do modelo estatístico, foi realizada a Análise de Variância (ANOVA) para verificar se o modelo é estatisticamente significativo. A Tabela 15 mostra os resultados da ANOVA para a resposta rendimento em produto líquido (%).

Tabela 15 - Tabela ANOVA para o modelo estatístico da Equação 1.

	SOMA	G. L.*	MÉDIA
	QUADRÁTICA		QUADRÁTICA
Regressão	55,866	3	18,622
Resíduos	11,980	12	0,998
Falta de ajuste	2,811	4	0,703
Erro puro	6,359	8	0,795

Porcentagem de variação explicada = 82,342%

Porcentagem máxima de variação explicável = 90,627%

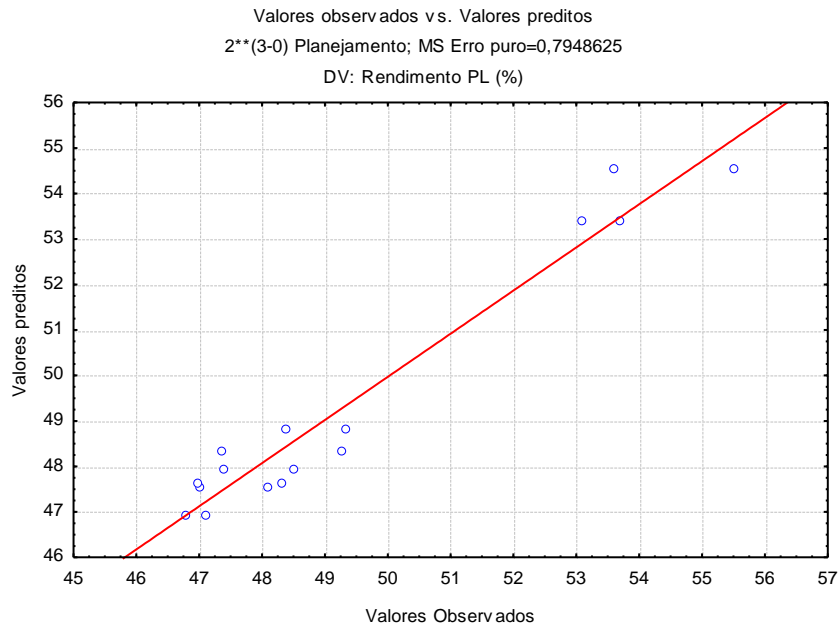
*G.L. – Graus de Liberdade

Fonte: (AUTOR, 2019).

A Tabela 15 da ANOVA mostrou que o modelo linear predito é bastante significativo, confirmando que os parâmetros de taxa de aquecimento e tempo de residência influenciam no rendimento da pirólise. Isso pôde ser evidenciado pela máxima variação explicada (82,342%) que foi próxima da variação explicável (90,627%). Além disso, foi feito o teste F para a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos, verificou-se que o seu valor (18,622) foi superior ao valor tabelado de F ($F_{3,12} = 3,89$), indicando que a Equação 1 é estatisticamente significativa. Também foi realizado o teste F para a razão entre a média quadrática da falta de ajuste e a média quadrática do erro puro. Observou-se que o valor dessa razão (0,899) foi inferior ao valor tabelado de F ($F_{4,8} = 3,84$), indicando que o modelo não apresenta sinais de falta de ajuste, apresentando assim, uma confiança de 95%. Com base nos testes F e na tabela ANOVA, verifica-se que o modelo estatístico dado pela Equação 1 apresenta uma boa capacidade de predição dos resultados experimentais e por isso foi usado para construir a superfície de resposta.

Na Figura 32, foi possível observar que houve uma distribuição dos dados experimentais muito próximos da linha do modelo de predição, demonstrando uma boa capacidade do modelo de prever as respostas dos rendimentos para os parâmetros estudados dentro da faixa definida.

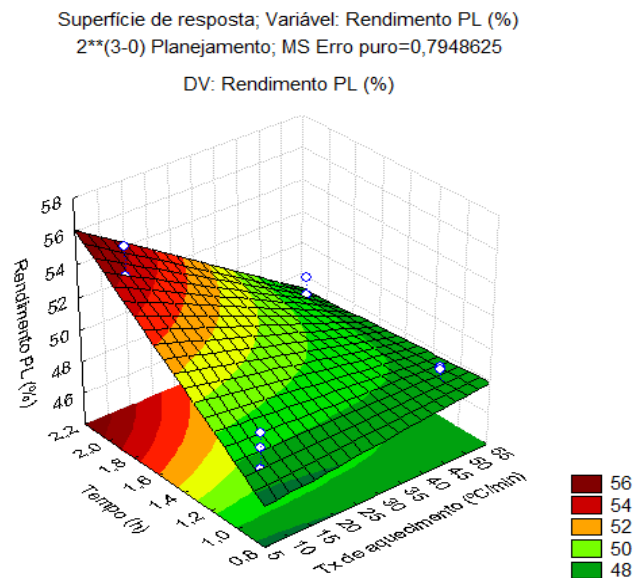
Figura 32 - Rendimento em produto líquido (PL) do endocarpo do coco predito pelo modelo versus os valores observados experimentalmente.



Fonte: (AUTOR, 2019).

A Figura 33 mostra a superfície de resposta obtida com o modelo estatístico. Observa-se que os maiores valores de rendimento em produto líquido estão localizados na região em amarelo da superfície, indicando maiores tempos e menores taxas de aquecimento (dentro da faixa experimental investigada).

Figura 33 - Superfície de resposta para rendimento em produto líquido do endocarpo do coco em função da taxa de aquecimento e do tempo.

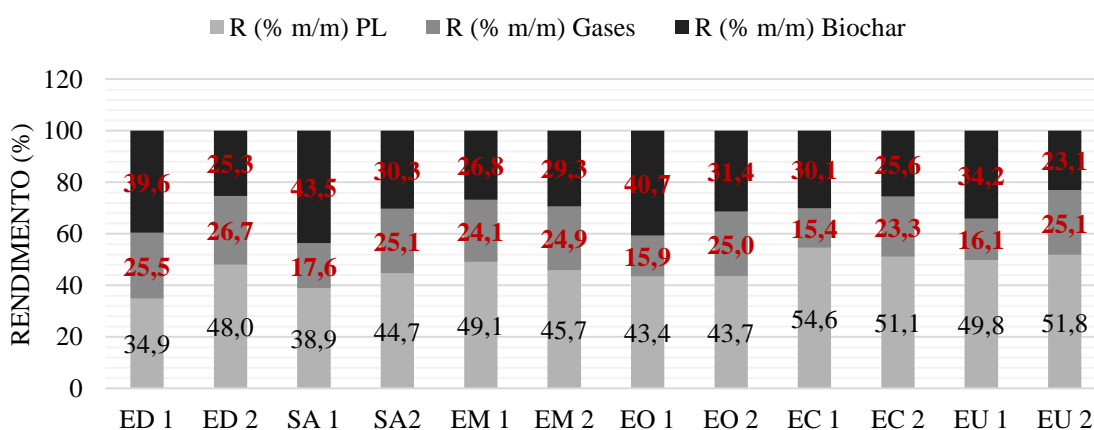


Fonte: (AUTOR, 2019).

O rendimento em produto líquido do endocarpo do coco teve um comportamento diferente do estudado por (BRIDGWATER, 2012; FAN et al., 2014), onde estes autores discutem à cerca da influência de alguns parâmetros no processo de pirólise em relação as proporções e características dos produtos gerados. Era esperado um aumento do rendimento do produto líquido com o aumento da taxa de aquecimento e da temperatura, uma vez que baixas taxas de aquecimento e temperaturas brandas favorecem a formação de carvão como também sugerido por (DHYANI & BHASKAR, 2018). Entretanto, percebeu-se que para as condições mais brandas de temperatura e taxa de aquecimento do planejamento (400 °C, 10 °C/min) num maior tempo de residência, houve o maior rendimento em produto líquido. Esta resposta pode estar relacionada as condições de processo da unidade de pirólise como a baixa eficiência do sistema de condensação que não conseguiu condensar todos os materiais voláteis em taxas de aquecimento mais altas. O trabalho de (JONGH; CARRIER; KNOETZE, 2011), apresentou um resultado semelhante, onde os mesmos propuseram o estudo da influência da temperatura (300-520 °C), do tempo (30 – 120 min) e da umidade da biomassa sobre a pirólise num sistema à vácuo e a partir dos resultados concluiu que o rendimento do biochar diminuiu com o aumento do tempo de pirólise e esta redução está associada aos materiais voláteis que são removidos da amostra durante um tempo mais longo de permanência. Tão logo, a condensação dos voláteis implicaram no aumento do rendimento em produto líquido.

A partir dos melhores resultados obtido no planejamento fatorial completo 2³ para o endocarpo do coco (400 °C, 10°C/min e 2h), as demais biomassas (endocarpo do dendê, endocarpo da macaúba, endocarpo do ouricuri, eucalipto e semente de açaí) foram pirolisadas. Os rendimentos dos produtos para as biomassas estão apresentados na Figura 34.

Figura 34 – Rendimentos dos produtos da pirólise de diversas biomassas lignocelulósicas.



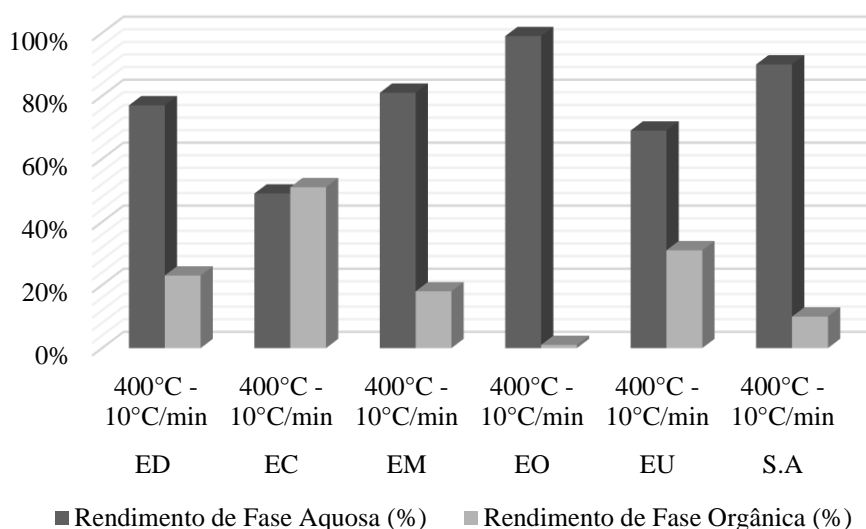
Fonte: (AUTOR, 2019).

Onde ED, SA, EM, EO, EC e EU são referentes ao endocarpo do dendê, semente de açaí, endocarpo da macaúba, endocarpo do ouricuri, endocarpo do coco e eucalipto, nas condições (400 °C – 10°C/min) durante 1h e (600°C – 50 °C/min) durante 2h.

De maneira geral, as biomassas apresentaram semelhança no rendimento em produto líquido visto que na análise elementar as proporções de C, N, H, O são muitos semelhantes. Entretanto, o endocarpo do dendê e a semente de açaí apresentaram menor rendimento em produto líquido para a condição de 400°C e 10°C/min como apresentado na Figura 48, provavelmente pelo teor de cinzas das biomassas que é ligeiramente maior que as demais, o que favorece o rendimento em biochar. A quantidade de perdas do sistema em termos de gases não condensáveis manteve-se entre 15-25%, atribuída a própria condição de temperatura e taxa de aquecimento do sistema. Os maiores rendimentos em gases não condensáveis são obtidos em pirólises com temperaturas e taxas de aquecimento muito elevadas como demonstram os estudos de (HANIF et al., 2016).

O produto líquido da pirólise normalmente apresenta diferentes proporções em relação ao conteúdo de extrato pirolenhoso e fase orgânica, a depender da característica da biomassa e das condições do processo. A Figura 35 apresenta os rendimentos obtidos nas duas fases do produto líquido das seis biomassas em estudos para as condições de 400 °C e 10°/min.

Figura 35 - Rendimentos de fase aquosa (extrato pirolenhoso) e fase orgânica (bio-óleo) a partir da pirólise de diferentes biomassas.



Fonte: (AUTOR, 2019).

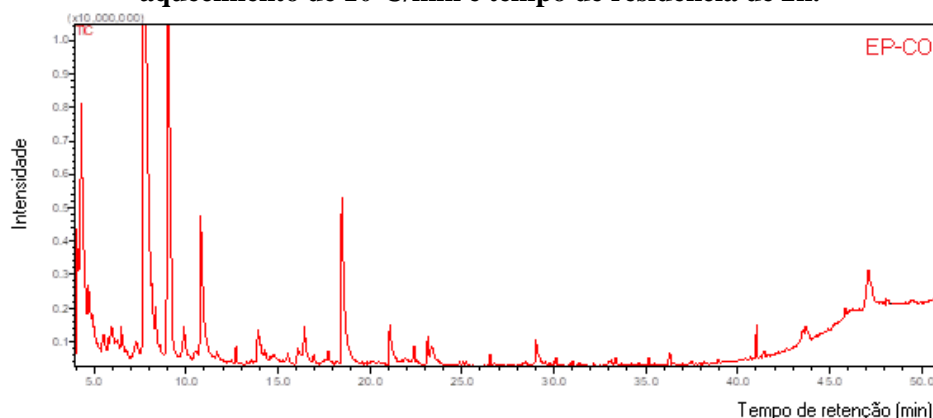
onde ED, EC, EM, EO, EU, SA são endocarpo do coco, endocarpo do dendê, endocarpo da macaúba, endocarpo do ouricuri, eucalipto e semente de açaí, respectivamente.

Para as biomassas estudadas, percebe-se que mais de 50% do produto líquido é referente à fração aquosa superior a quantidade estimada por (QIANG; WEN-ZHI; XI-FENG, 2009) que varia de 15-35%. Essa quantidade de água da fase aquosa pode estar relacionada ao teor de umidade presente na biomassa que, provavelmente, sofreu condensação durante o processo termoquímico. De acordo com (SÁNCHEZ et al., 2009), a formação da fração aquosa durante a pirólise ocorre devido à quebras dos grupos funcionais dos compostos voláteis durante as reações secundárias. Quando o conteúdo de OH nas biomassas é alto pode levar a uma maior formação da fração aquosa. Vale ressaltar que o produto líquido da pirólise não é térmica, nem quimicamente estáveis, pois as reações importantes ocorrem após o resfriamento do líquido e cessam durante os três primeiros meses de estocagem onde as principais alterações podem ser redução dos compostos carbonílicos, aldeídos e cetonas e o aumento da fase oleosa. Normalmente não há alteração do conteúdo de ácidos voláteis (OASMAA; KORHONEN; KUOPPALA, 2011).

4.5 Caracterização cromatográfica do extrato pirolenhoso

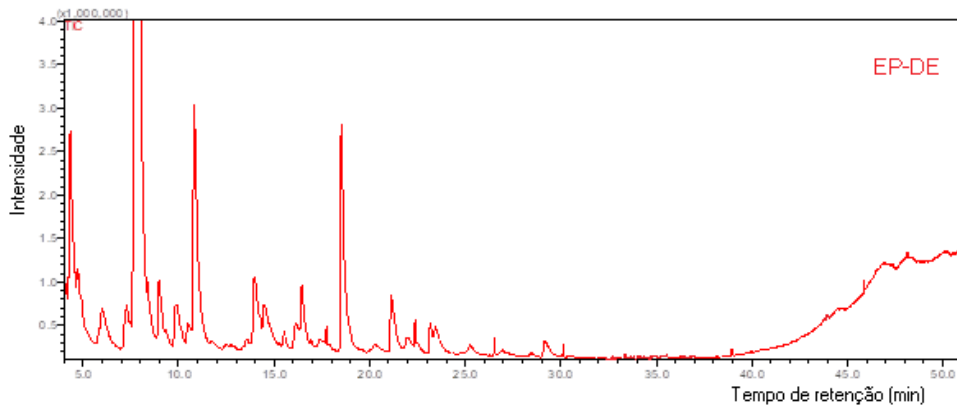
A partir da cromatografia gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC/qMS) foi possível elucidar tentativamente e semi-quantitativamente por meio, apenas, da área relativa, os compostos presente no extrato pirolenhoso obtido através da pirólise do endocarpo do coco (EP-CO), endocarpo de dendê (EP-DE), endocarpo da macaúba (EP-MA), endocarpo do ouricuri (EP-OU), eucalipto (EP-EU) e semente de açaí (EP-AC). As Figuras 36, 37, 38, 39, 40 e 41 apresentam os cromatogramas de corrente iônica total (TIC) dos extratos pirolenhos obtidos por extração líquido-líquido com diclorometano.

Figura 36 – Cromatograma de corrente iônica total (TIC) para o extrato pirolenhoso do endocarpo do coco (EP-CO) a partir da pirólise numa temperatura de 400 °C, taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 2h.



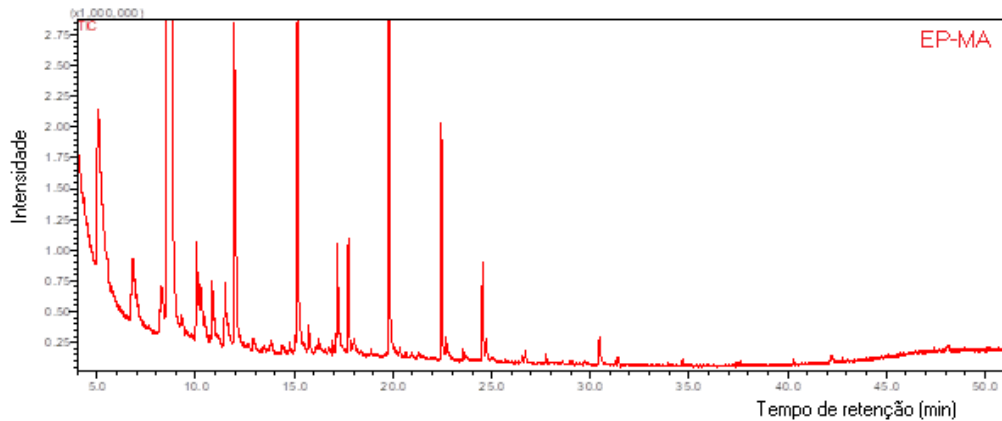
Fonte: (AUTOR, 2019).

Figura 37 - Cromatograma de corrente iônica total (TIC) para o extrato pirolenhoso do endocarpo do dendê (EP-DE) numa temperatura de 400 °C, taxa da aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 2h.



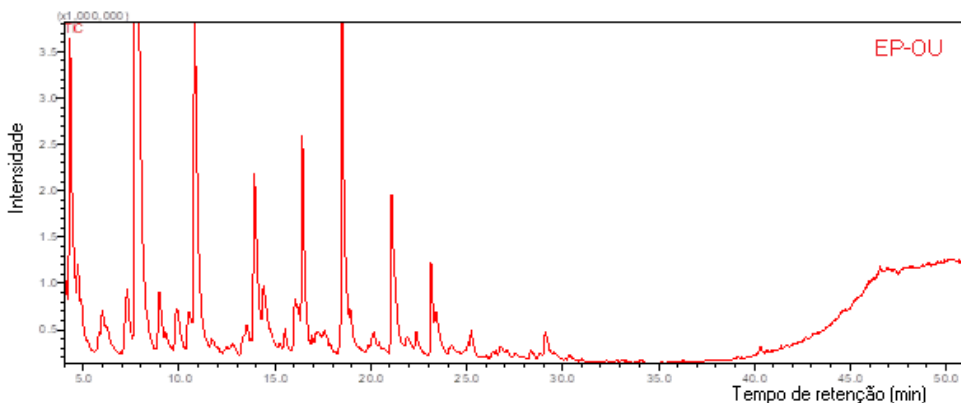
Fonte: (AUTOR, 2019).

Figura 38 - Cromatograma de corrente iônica total (TIC) para o extrato pirolenhoso do endocarpo da macaúba (EP-MA) numa temperatura de 400 °C, taxa da aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 2h.



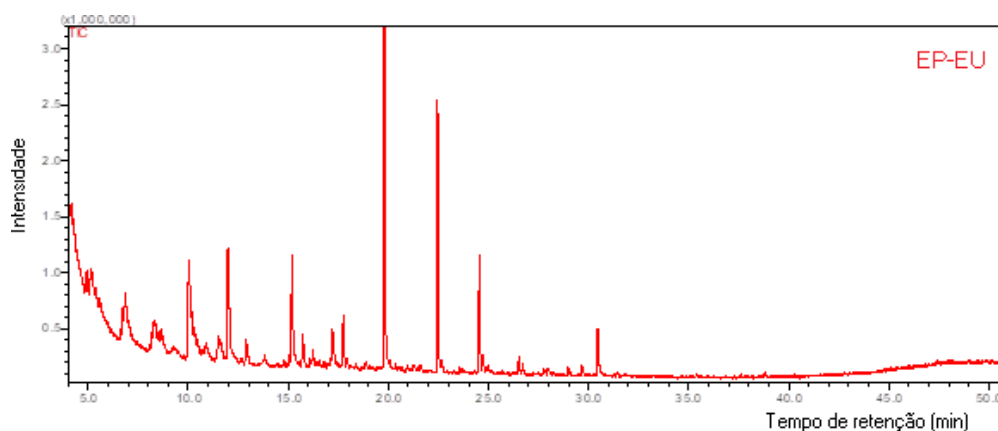
Fonte: (AUTOR, 2019).

Figura 39 - Cromatograma de corrente iônica total (TIC) para o extrato pirolenhoso do endocarpo do ouricuri (EP-OU) numa temperatura de 400 °C, taxa da aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 2h.



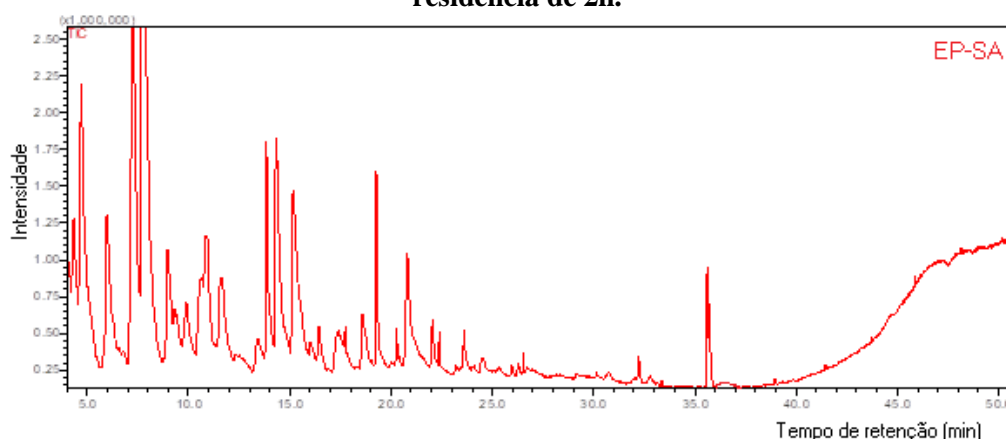
Fonte: (AUTOR, 2019).

Figura 40 - Cromatograma de corrente iônica total (TIC) para o extrato pirolenhoso do eucalipto (EP-EU) numa temperatura de 400 °C, taxa da aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 2h.



Fonte: (AUTOR, 2019).

Figura 41 – Cromatograma de corrente iônica total (TIC) para o extrato pirolenhoso da semente de açaí (EP-SA) numa temperatura de 400 °C, taxa da aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 2h.



Fonte: (AUTOR, 2019).

Os cromatogramas obtidos para as diferentes biomassas apresentaram semelhança mais notadamente em termos de grupos químicos. Na região do cromatograma até 20 min foi observada a presença de compostos de função mista, aromáticos, aldeídos, éteres, compostos nitrogenados e ácidos carboxílicos de cadeia curta. Na fase final da corrida, foram evidenciados compostos de maior peso molecular, como ácidos carboxílicos de cadeias mais longas (C9, C12, C17 e C19). Os compostos majoritários tentativamente identificados pertencem ao grupo dos fenóis, como também identificado no trabalho de (FAN et al., 2014; IMURA; UTO; ATSUKA, 2002; RALPH & HATFIELD, 2018) com área relativa de 53,17% para (EP-CO), 86,90% para (EP-DE), 85,21% para (EP-MA), 76,28% para (EP-OU), 67,72% para o (EP-EU) e 51,15% para (EP-SA), e provavelmente originados da decomposição da lignina como

sugerido por de (JONGH; CARRIER; KNOETZE, 2011). A porcentagem de área de aldeídos também foi evidente para (EP-SA) com 31,56%, para (EP-CO) com 17,27%, para (EP-OU) 9,39%, (EP-DE) com 5,71%, (EP-EU) com 3,10% e mais discretamente o (EP-MA) com 0,03%, provavelmente originados da degradação da celulose. A fração (EP-CO) apresentou uma área considerável de compostos do grupos éter com 21,57%.

A fração (EP-EU), Figura 40, apresentou maior quantidade picos, foram 32 no total. O extrato pirolenhoso (EP-MA), Figura 38, apresentou 30 picos, o extrato (EP-OU), Figura 39, apresentou um total de 28 picos, o extrato (EP-CO), Figura 53, apresentou 25 picos, enquanto os extratos (EP-SA), Figura 41, e (EP-DE), Figura 37, apresentaram 19 picos. A Tabela 16 apresenta um comparativo em termos de área percentual dos compostos tentativamente identificados para cada extrato pirolenhoso.

Tabela 16 – Distribuição dos compostos majoritários em termos de área percentual tentativamente encontrados no extrato pirolenhoso de diferentes biomassas investigados por GC/qMS.

Grupo químico	Composto	Área (%)					
		EP-CO	EP-DE	EP-OU	EP-SA	EP-EM	EP-EU
Ac. Carboxílico	1,2,3-Trimetoxibenzeno	-	-	5,07	-	-	-
	Ácido hexadecanóico, éster metílico	-	-	-	0,38	1,62	-
	Ácido benzóico, 4-hidroxi-, hidrazida	-	-	0,32	-	0,92	-
	Ácido dodecanóico	-	-	0,21	-	-	-
	Ácido acético, Fenil éster	-	5,27	-	-	-	-
	Ácido benzóico	-	-	-	0,53	-	-
	Ácido 11,14-eicosadienoico, éster metílico	-	-	-	1,14	-	-
	Ácido fórmico, éster hexílico	-	-	-	-	0,03	0,23
	Ácido 2-butenóico, éster 3-metil-, 3-metil-2-butenílico	-	-	-	-	0,035	0,45
	Ácido benzóico, 4-hidroxi-3-metoxi, éster metílico	-	-	-	-	-	0,40
Ácido 2-propenóico, éster 1,6-hexanodifílico	-	-	-	-	0,11	0,48	
Ácido orgânico	Ácido borínico - dietil-, 1-metil-2-propinil éster	-	-	-	-	-	-

Álcool	1,3-Propanodiol, 2-etil-2-(hidroximetil) -	-	-	0,62	-	-	-
	7-oxabicyclo [4.1.0] heptan-2-ona, 6-metil-3- (1-metiletil) -	-	-	-	-	-	0,66
	Álcool fenil-etílico	-	-	-	-	0,28	-
	Benzenometanol	-	-	-	-	9,02	-
	Decanal	-	-	-	-	0,12	-
	Benzaldeído, 2,4-di-hidroxi, O-metiloxima	-	-	-	-	0,31	-
	Decanal	-	-	-	-	-	0,29
Aldeído	Furfural	12,31	0,44	7,51	-	-	0,88
	2-Furanometanol	2,98	0,17	1,68	9,98	-	-
	2-Furancarboxaldeído, 5-metil-Fenol	-	-	-	12,8	-	-
	5-hidroximetilfurfural	-	-	8,78	-	-	-
	3-Furaldeído	-	-	-	-	-	2,22
Aldeído fenólico	2-Propanona, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-	23,35	-	1,57	-	-	-
Cetona	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	1,09	68,63	0,3	-	-	0,94
	2-oxepanona, 7-metil	-	-	-	5,01	-	-
	2 (5H) -Furanona	0,89	-	1,34	-	-	4,95
	3-metilciclopentano-1,2-diona	-	-	1,59	3,77	-	10,72
	2-Ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil-	-	1,13	0,4	1,13	-	-
	Ciclo-hexeno, 4-metileno-1- (1-metiletil) -	-	-	-	-	-	0,22
	2-Ciclopenten-1-ona, 3-etil-2-hidroxi	-	-	-	-	-	2,21
	Acetilacetona	-	-	-	-	-	2,00
	2-propanona, 1- (4-hidroxi-3-metoxifenil) -	-	-	-	-	-	0,78
	Cicloheptanona	-	-	-	-	0,33	-
2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	-	-	-	-	-	-	
Éster	Benzeno, 1,2,3-trimetoxi-5-metil-	19,59	-	1,69	-	-	-
	Benzeno, 1,4-dimetoxi-	-	-	-	-	-	0,34
	Ácido propanóico, etenil éster	-	1,15	-	-	-	-

	Álcool 3-metoxibenzílico						0,49
	Butirolactona	0,45	-	-	-	-	-
	Benzene, 1,2,3-trimetoxi-5-metil-	0,68	0,61	1,73	-	-	-
Éter	1,2,4-Trimetoxibenzeno	1,75	-	-	-	-	-
	Benzeno, propoxi-	-	-	0,92	-	-	-
	1,2,3-Trimetoxibenzeno	-	1,95	-	-	-	-
	Estearato de metila	-	-	-	0,11	-	-
	1,4: 3,6-Dianidro-a-d-glucopiranoze	-	-	-	4,71	-	-
Fenol	Fenol	1,24	0,49	37,33	25,88	85,76	0,83
	Fenol, 2-metil-	-	7,26	0,55	-	-	0,14
	p-Cresol	-	-	0,35	2,52	-	-
	Fenol, 2-metoxi-	0,26	0,84	10,48	3,74	5,87	13,87
	Fenol, 2,5-dimetil-	-	-	0,23	-	-	-
	Fenol, 2,3-dimetil-	-	-	1,23	-	-	0,33
	Creosol	6,18	-	4,88	-	-	6,67
	Catecol	-	1,79	2,48	7,1	-	-
	1,2-Benzenediol, 3-metoxi-	0,24	5,48	1,93	0,67	-	0,35
	Fenol, 4-etil-2-metoxi-	1,1	1,95	4,14	-	-	-
	2-Metoxi-4-vinilfenol	-	-	0,31	-	-	-
	Fenol, 2,6-dimetoxi-	0,68	0,37	8,5	2,05	0,33	25,74
	Fenol, 2-metoxi-4-propil-	-	-	1,23	-	-	-
	Vanilina	-	-	0,36	-	-	-
	Apocinina	-	-	0,64	-	-	-
	Fenol, 3-metil-	-	0,27	-	2,52	1,26	-
	Fenol, 4-etil-2-metoxi-	-	-	-	-	1,069	2,55
	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno	-	-	-	-	2,02	10,21
	Metilparabeno	-	-	-	-	0,33	0,46
	Fenol, 2,6-dimetoxi-4- (2-propenil) -	-	-	-	-	-	0,76
	Benzaldeído, 4-hidroxi-3,5-dimetoxi-	-	-	-	-	-	0,45
	2-metoxi-5-nitrofenol, acetato	-	-	-	-	-	0,58
	Benzaldeído, 2,4-di-hidroxi, O-metiloxima	-	-	-	-	-	2,24
	2-Propanona 1- (4-hidroxi-3-metilfenil) -	-	-	-	-	0,18	-

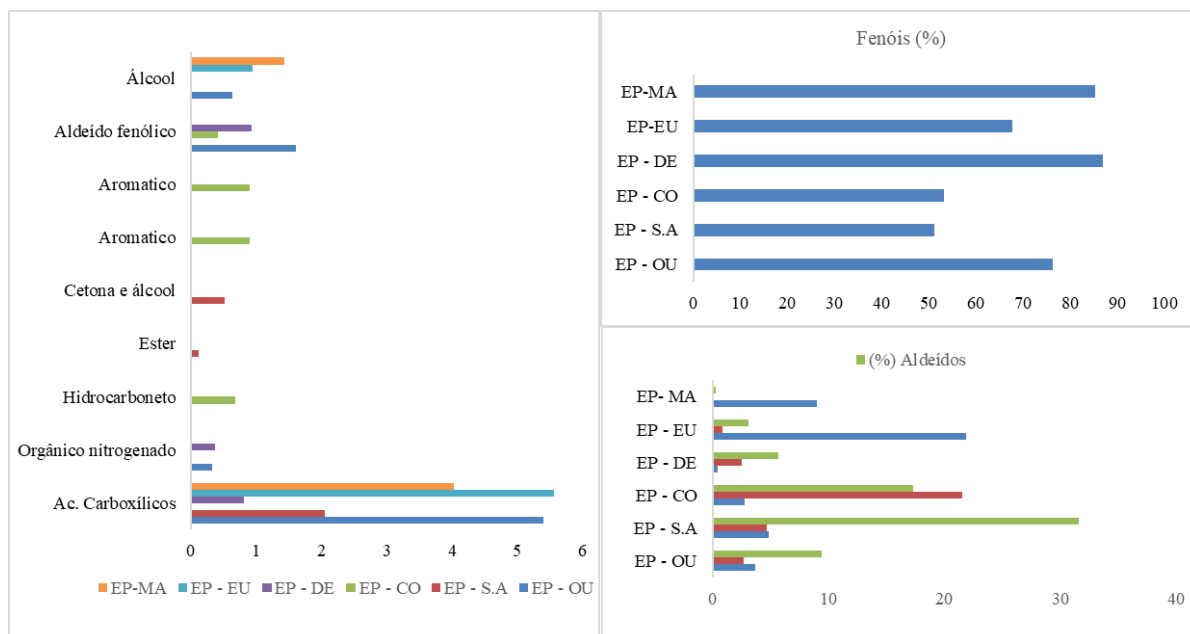
	Fenol, 2-metoxi-4-propil-	-	-	-	-	0,08	-
	1,2-Benzenodiol, 4-metil-	-	-	-	-	0,16	-
	2,4-Dimetoxifenol	-	-	-	-	6,59	-
	Fenol, 2,6-dimetil-	-	-	-	-	0,34	-
	Fenol, 4-etil-	-	-	-	--	0,07	-
Cetona e álcool	1,6-Anidro-2,3-O-isopropilideno-beta-D-manopirano	-	-	-	-	0,51	-
Halogenidreto	Pentano, 3-bromo-	-	0,61	-	-	-	-
Nitrogenados	3-Hidroxibenzidrazida	-	0,92	-	-	-	-

Fonte: (AUTOR, 2019).

Analisando a Tabela 16, percebe-se que alguns compostos foram identificados igualmente para todos os extratos pirolenhosos estudados como o fenol, o 2-metoxifenol e o 3-metoxi -1,2-benzenediol. Outros compostos foram identificados em pelo menos três dos extratos identificados como furfural, 2-Furanometanol, 2-metil-2-ciclopenten-1-ona, creosol, Catecol e 4-etil-2-metoxi-fenol. Os compostos oxigenados pertencentes aos grupos dos aldeídos, como o furfural e o 2-furanometanol e os compostos fenólicos, normalmente estão presentes em concentrações relativamente altas no produto líquido, como estudado por (DEMIRBAS, 2007). Foi possível também identificar muitos compostos isômeros para as diferentes frações como por exemplo o 2-metilfenol e o 3-metilfenol, 2,3 - dimetilfenol e 2,5-dimetilfenol, o 2,4-dimetoxifenol e o 2,6-dimetoxifenol.

Em termos de grupos funcionais, os extratos apresentaram praticamente os mesmos grupos como ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, éteres, fenóis, com diferenças pontuais entre as biomassas, a exemplo dos halogenidretos para o (EP-DE), dos orgânicos nitrogenados presentes no (EP-DE) e (EP-OU) e hidrocarboneto aromático que apareceu apenas na fração do endocarpo do coco. A partir da soma das áreas dos picos de todos os compostos pode-se agrupar os componentes tentativamente identificados em diferentes classes orgânicas a que pertencem, como álcoois, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, éteres, fenóis, entre outros. A Figura 42 representa a distribuição desses produtos obtidos na pirólise para as condições estabelecidas.

Figura 42 - . Distribuição das áreas encontradas na GC/qMS dos compostos obtidos na pirólise do (EP-CO), (EP-DE), (EP-MA), (EP-OU), (EU) e (EP-SA) em termos de área relativa (%).

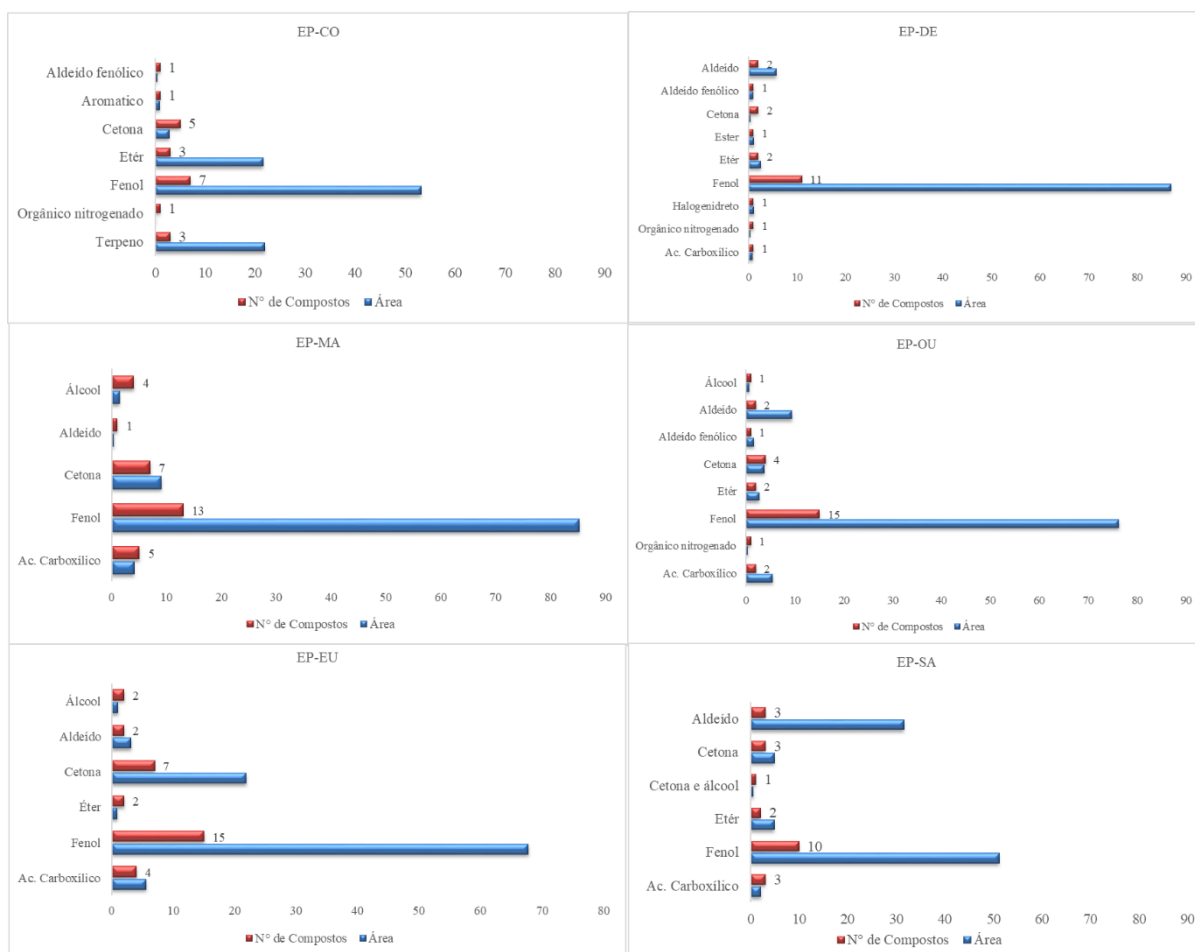


Fonte: (AUTOR, 2019).

Percebe-se da Figura 42 que os compostos fenólicos são majoritários em todas as biomassas, com áreas de quase 90%. Além disso, outras classes merecem ser destacadas como os aldeídos, com áreas até 32%, éteres e cetonas. Os fenóis, como já exposto são derivados da degradação térmica da lignina, enquanto que cetonas advém do processo de degradação da celulose e da hemicelulose. A desidratação dos carboidratos e anidroaçúcares vão originar alguns aldeídos, sendo os principais deles identificados nos extratos pirolenhosos estudados o furfural e o 2-furanometanol (PÉREZ, 2004; STEFANIDIS et al., 2013).

O percentual de soma de área relativa para os compostos identificados não é necessariamente proporcional ao número de picos gerados, ou seja, para somas de áreas menores é possível que a quantidade de compostos seja superior a uma classe de compostos que apresenta uma área maior. Para expressar essa observação, a Figura 43 apresenta a quantidade de picos e as áreas geradas para cada extrato avaliado.

Figura 43 – Distribuição dos compostos tentativamente identificados nos extratos pirolenhosos do endocarpo do coco (EP-CO), do dendê (EP-DE), da macaúba (EP-EM), do ouricuri (EP-OU), do eucalipto (EU) e da semente de açaí (EP-S.A).



Fonte: (AUTOR, 2019).

Para o (EP-CO) foi possível perceber que para os fenóis foram 7 picos com 53,17% de área, enquanto para os éteres foram 3 picos com 21,57% de área, semelhante aos terpenos que também apresentaram 3 picos e 21,92% de área. Para o (EP-DE) os fenóis apresentaram 86,90% de área para 11 picos e enquanto que para os aldeídos 2 picos apresentaram uma soma de área de 5,71% para as cetonas 2 picos somaram uma área de 0,43%. Para o (EP-OU) foram identificados 15 picos de fenóis com uma soma de áreas de 76,28%, os aldeídos apresentaram 2 picos com 9,39% de área, enquanto os ácidos carboxílicos foram 2 picos com 5,40% de área e as cetonas com 4 picos foram apenas 3,61% de área. Para o (EP-SA), 10 picos dos grupos dos fenóis somou uma área de 51,15% e enquanto que para os aldeídos, 3 picos somaram uma área de 31,56%, para 3 picos de cetona a área somada foi de 4,82%. Para o (EP-EU) foram identificados 15 picos de fenóis com soma de área de 67,72% de área, enquanto para a macaúba foram identificados 13 picos de fenóis com soma de área relativa de 85,21%.

Todos os compostos tentativamente identificados para as seis biomassas estão descritos com seus respectivos tempos de retenção, índice de retenção, área, fórmula química e grupo químico pertencente poderão ser visualizados no Apêndice II.

4.6 Testes de suscetibilidade a antimicrobianos (TSA)

Para testar o comportamento dos extratos pirolenhosos estudados frente a fungos causadores de onicomicoses foram feitos testes de suscetibilidade. O primeiro teste foi disco difusão em ágar por poços, onde a Tabela 17 mostra os diâmetros calculados dos halos de inibição dos microrganismos utilizados para o teste com fungos e bactérias com o extrato pirolenhoso puro e do extrato pirolenhoso após a extração líquido-líquido com diclorometano.

Tabela 17 – Teste de difusão em ágar por poços com extrato pirolenhoso de endocarpo de ouricuri para fungos e bactérias causadores de onicomicoses.

Fungos	EP*	EPPE-extraído**	Fluconazol
<i>Fusarium sp. I</i>	15mm	R***	R
<i>Fusarium sp. II</i>	19mm	10mm	R
<i>Microsporum gypseum</i>	17mm	9mm	R
<i>Alternaria sp.</i>	10mm	R	30mm
<i>Candida Albicans I</i>	12mm	R	30mm
<i>Candida albicans II</i>	21mm	13mm	35mm
<i>Trichosporon sp.</i>	12mm	R	30mm
<i>Candida Krusei</i>	21mm	13mm	35mm
Bactérias	Extrato Claro	Fração	Neomicina
<i>Staphylococcus aureus</i>	13mm	R	25mm
<i>Escherichia coli</i>	17mm	11mm	23mm

*Extrato pirolenhoso;

**Extrato pirolenhoso pós-extração líquido-líquido com diclorometano;

***Resistente

Fonte: (AUTORA, 2019).

Da Tabela 17 infere-se que os halos de inibição do extrato pirolenhoso sem nenhum processo de extração foram de 60-90% mais expressivos que os halos de inibição do extrato pirolenhoso após extração com diclorometano. Tal fato está associado a redução da concentração de compostos fenólicos, cetonas e aldeídos solúveis no extrato após a ELL. Dessa

forma, é possível afirmar que a atividade antifúngica do extrato pirolenhoso pode estar associada aos diferentes compostos presentes na fração pura e que não pode ser descartada a hipótese de que esta inibição do crescimento de fungos esteja associada ao sinergismo entre os compostos, como sugere (YANG et al., 2016). A atividade antifúngica também pode estar associada a presença de compostos fenólicos, como evidenciado por (VELMURUGAN et al., 2009) que testaram frações de extrato pirolenhoso de bambu e madeira em culturas de fungo e estes foram inibidos para todas as concentrações testadas.

Fazendo uma análise comparativa entre a ação do fluconazol (25 mg/L), um antifúngico comercial, e do extrato pirolenhoso, é possível perceber que o extrato inibe o crescimento de todos os fungos e bactérias em estudo, enquanto o fluconazol (25 mg/L) não tem atividade antifúngica para o *Fusarium sp. I*, *Fusarium sp. II* e *Microsporum gypseum* nem para a bactéria *Staphylococcus aureus*. Tal fato, mostra que o espectro de atuação dos extratos é maior que o do fármaco comercial, onde este e outros antifúngicos azólicos, apresentam desvantagem por sua seletividade fúngica. As bactérias, de maneira semelhante aos fungos, podem causar doenças de unha, e a partir do teste realizado com a *Staphylococcus aureus* e a *Escherichia coli*, foi possível constatar a efetividade da sensibilidade dos microrganismos ao extrato avaliado.

Pela característica ácida do extrato pirolenhoso (MATTOS et al., 2018), sugere que a ação dos ácidos orgânicos, por exemplo, está na acidificação do citoplasma do microrganismo, alterando seu metabolismo, ao passo que os compostos fenólicos alteram a membrana plasmática dos mesmos.

Posteriormente, foram feitos testes de disco difusão em ágar por poços também para os extratos pirolenhos do endocarpo de coco, dendê, macaúba, ouricuri, do eucalipto e da semente de açaí para avaliar o crescimento microbiano de fungos filamentosos e leveduriformes. Os microrganismos testados foram *Candida albicans* e *Trichosporon*. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Teste de susceptibilidade a antimicrobianos para o extrato pirolenhoso do ouricuri (EP-OU), dendê (EP-DE), eucalipto (EP-EU), coco (EP-CO), semente de açaí (EP-S.A) e macaúba (EP-MA).

Extratos	<i>Candida albicans</i> I	<i>Candida albicans</i> II	<i>Trichosporon sp. I</i>	<i>Trichosporon sp. II</i>
EP – OU	11 mm	12mm	15 mm	14 mm
FO – OU	13 mm	15 mm	17 mm	16 mm
CO-EX	R	9 mm	10 mm	10 mm
EP-DE	17 mm	17 mm	21 mm	20 mm

EP-EU	19 mm	20 mm	21 mm	19 mm
EP-CO	15 mm	15 mm	16 mm	15 mm
EP-S.A	11 mm	10 mm	12 mm	10 mm
EP-MA	16 mm	15 mm	18 mm	16 mm

Fonte: (AUTOR, 2019).

Analisando os halos de inibição, percebeu-se que o mesmo extrato, para os dois tipos de fungos apresentou halos de inibição de tamanhos semelhantes. Infere-se ainda que houve uma boa reprodutibilidade dos testes e vale salientar que os microrganismos foram isolados de indivíduos diferentes. Não foi possível encontrar um padrão de respostas para os halos usando como fator determinante os compostos fenólicos, que aparecem majoritariamente em todos os extratos. Entretanto, fica claro que para os extratos cujas porcentagens de fenóis são mais acentuadas como o (EP-DE), (EP-MA) e (EP-EU), com áreas de fenóis de 86,90%, 85,21% e 67,71%, respectivamente, apresentaram os tamanhos de halos mais expressivos. O (EP-CO) também apresentou halo de inibição expressivo e semelhante ao tamanho do halo formado pelo (EP-DE). A partir dessas observações, pode-se supor a ação sinérgica desses compostos presente nos extratos, nas suas diferentes classes.

Fazendo uma busca na literatura à cerca das propriedades e aplicações de alguns desses compostos, obteve-se que os efeitos farmacológicos da apocinina se estendem a diversas doenças inflamatórias tais como aterosclerose, asma, hipertensão, doenças neurológicas, doenças reumáticas, entre outras. Enquanto a vanilina apresenta efeitos aromáticos e flavorizantes e é indicado como terapêutico no tratamento de afecções uterinas, doenças hepatobiliares, espasmos, esterilidade e impotência (STEFANSKA & PAWLICZAK, 2008).

O estearato de metila, apresentou atividade antifúngica e antioxidante, segundo investigações de (PINTO et al., 2017) para alguns fungos clinicamente importantes como *Paracoccidioides brasiliensis*, *Paracoccidioides lutzii*, *Candida krusei*, *Candida krusei*, *Candida parapsilosis*, *Candida albicans*, *Candida tropicalis* sendo esses dois últimos fungos causadores de onicomicoses.

O ácido 11,14-eicosadienoico é um ácido graxo insaturado que pertence ao grupo do ômega 6 e juntamente com outros componentes atuam como agentes estruturais na síntese de fosfolipídeos das membranas celulares e são considerados metabólitos biologicamente ativos que modulam vários processos fisiológicos e bioquímicos, além de possuir importantes propriedades imunorregulatórias (OLIVEIRA & NUNES-PINHEIRO, 2013).

Alguns autores como (THEAPPARAT & LEELASUPHAKUL, 2015; VELMURUGAN et al., 2009; YAHAYU et al., 2017) explicaram a atividade antifúngica e antibacteriana de fenóis e catecóis. A ciclopentanona, furfural e 2-furanometanol são utilizados como agentes aromatizantes encontrados na fumaça líquida comercial. O 2 – furancarboxialdeído é um agente aromatizante comum em pimenta, normalmente isolado de algas marrons que também está presente na fumaça líquida comercial (MONTAZERI et al., 2012). O creosol é um aromatizante encontrado em alimentos e bebidas assim como o 4-etil-2-metoxi-fenol e 2,6-dimetoxi-Fenol (RADLEIN & QUIGNARD, 2013). O cresol e seus isômeros são usados como antissépticos locais, desinfetantes e antissépticos intestinais (PIMENTA, 2018).

Quanto a toxicidade e genotoxicidade, os líquidos da pirólise já foram submetidos a testes por (PIMENTA; BAYONA; GARCI, 2000) e os resultados mostraram-se negativos para propriedades mutagênicas pois os autores afirmam que os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) pouco expressivos no extrato pirolenhoso e mais expressivos na fase orgânica, são fortemente adsorvidos no piche ou alcatrão e não são biodisponíveis.

5 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, foi possível perceber que a caracterização das biomassas foi importante para entender a formação elementar, bem como as características dos materiais em termos de compostos voláteis, conteúdo de cinzas, carbono fixo e conteúdo de água para posterior avaliação dos produtos gerados. O planejamento experimental 2^3 foi importante para definir as condições ótimas de pirólise em rendimento de produto líquido a partir das biomassas residuais empregadas, sendo significativos os efeitos principais taxa de aquecimento para o menor nível (10 °C/min) e tempo de residência para o maior nível (2) e a combinação dos efeitos.

A cromatografia gasosa possibilitou a caracterização dos extratos pirolenhos gerados a partir dos diferentes resíduos permitindo identificar os compostos ali presentes e realizar uma semi-quantificação por meio da área relativa. Os compostos majoritariamente identificados pertencem ao grupo dos fenóis, com áreas relativas superiores a até 85% e oxigenados como álcoois, aldeídos, cetonas, éteres, ésteres também foram identificados. A semelhança cromatográfica entre as biomassas estudadas estão sobretudo, nos grupos funcionais.

Para os testes de difusão em ágar por poços realizados, os resultados foram satisfatórios do ponto de vista da atividade dos extratos pirolenhos analisados frente aos fungos filamentosos e leveduriformes *Microsporum gypseum*, *Fusarium sp.*, *Trichosporon sp.*, *alternaria sp.*, *Candida albicans* e as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Isto posto, foi possível inferir que os extratos pirolenhos de biomassas se apresentam alternativa ao tratamento de onicomicoses pela sua atividade frente aos microrganismos causadores e esta atividade pode estar associada não apenas a presença dos compostos fenólicos, mas atribuíse a efetividade antimicrobiana ao efeito sinérgico dos compostos presentes no extrato pirolenhoso.

6 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista que o extrato pirolenhoso possui uma gama de compostos químicos originados a partir de diversas reações, torna-se necessário o mapeamento do extrato por outras técnicas como HPLC e RMN e estudar os mecanismos de reação.

Uma sugestão adicional se trata da aplicação do extrato pirolenhoso em doenças de pele como Leishmaniose, pitiríase versicolor (pano branco) e outras doenças fúngica que acometem tantos seres humanos quanto animais.

Os trabalhos poderiam ser realizados no intuito de assegurar o uso do extrato por meio de testes como o de toxicidade, genotoxicidade e avaliação do potencial carcinogênico do mesmo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOU-YOUSEF, H.; BARBARY, E. Efficient utilization of aqueous phase bio-oil to furan derivatives through extraction and sugars conversion in acid-catalyzed biphasic system. **Fuel**, v. 137, p. 115–121, 2014.
- ABRAPALMA, **Retrospecto e projeções da palma de óleo no Brasil**, 2018.
- AGRIZZI, T. **Produção de bio-óleo a partir da pirólise de casca de coco em leito fixo**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO, 2018.
- AHMAD, M. et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 536–544, 2012.
- ALIAS, N. et al. Thermogravimetric analysis of rice husk and coconut pulp for potential biofuel production by flash pyrolysis. **The Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 18, p. 705–710, 2014.
- ANDRADE, A. M. DE et al. PYROLYSIS OF COCONUT RESIDUES (*Cocos nucifera* L .) AND ANALYSIS OF CHARCOAL. **Sociedade de Investigações Florestais**, v. 28, p. 707–714, 2004.
- ANDRADE, M. H. C. et al. **Óleo do fruto da palmeira macaúba - parte I: uma aplicação potencial para indústrias de alimentos, fármacos e cosmético**. Seminário sobre tecnologia na indústria química. **Anais...São Paulo**: 2006
- ANTONIO, J.; DE QUEIROZ, L.; JÚNIOR, J. M. Efeito do tamanho do recipiente sobre o desenvolvimento de mudas de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). **Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal-SP**, n. 2, p. 460–462, 2001.
- ARRESE, J. E.; PIÉRARD, G. E. Treatment Failures and Relapses in Onychomycosis : A Stubborn Clinical Problem. **Dermatology**, v. 207, p. 255–260, 2003.
- BABUSHOK, V. I. Chromatographic retention indices in identification of chemical compounds. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 69, p. 98–104, 2015.
- BAIMARK, Y.; NIAMSA, N. Study on wood vinegars for use as coagulating and antifungal agents on the production of natural rubber sheets. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 6–7, p. 994–998, 2009.
- BAYERBACH, R.; MEIER, D. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). Part IV : Structure elucidation of oligomeric molecules. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, p. 98–107, 2009.
- BELVISO, S. et al. Phenolic composition , antioxidant capacity and volatile compounds of licuri (*Syagrus coronata* (*Martius*) *Beccari*) fruits as affected by the traditional roasting process. **FRIN**, v. 51, n. 1, p. 39–45, 2013.
- BISPO, M. D. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais de coco e de café através da pirólise: caracterização da fração líquida e aplicação analítica do biochar do coco**. Tese (Doutorado em Biotecnologia).149p. UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT, 2018.
- BOARI, A. DE J. **Estudos Realizados Sobre o Amarelecimento Fatal do Dendezeiro**

(*Elaeis guineensis* Jacq.) no Brasil. 1. ed. Belém - PA, 2008. .

BRAINER, M. S. DE C. P.; SANTOS, L. S. DOS. Retrato da silvicultura na área de atuação do BNB. **Caderno Setorial ETENE**. 2017.

BRASIL. **Dispõe sobre a política agrícola**, 1991.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 1, 2012.

BRIDGWATER, T. Effect of feedstock moisture content on the quality of liquids from fast pyrolysis of spruce wood. **Fuel**, n. March, 2015.

BUSTAMANTE-GARCÍA, V. et al. Evaluation of a charcoal production process from forest residues of *Quercus sideroxyla* Humb ., & Bonpl . in a Brazilian beehive kiln. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 169–174, 2013.

CAMBUIM, I. I. F. N. et al. Clinical and mycological evaluation of onychomycosis among Brazilian HIV / AIDS patients. **Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical**, v. 44, n. 1, p. 40–42, 2011.

CHANG, J.; COUNTY, T.; DATA, R. U. S. A. USE OF BAMBOO VINEGAR FOR TREATING NFLAMMATION. **United States Patent Application Publication**, v. 1, n. 19, 2013.

CHAURASIA, A. S.; BABU, B. V. Influence of Product Yield , Density , Heating Conditions and Conversion on Pyrolysis of Biomass. 2003.

CHEN, B.; CHEN, Z. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. **Chemosphere**, v. 76, n. 1, p. 127–133, 2009.

CHEN, D. et al. Bamboo pyrolysis using TG – FTIR and a lab-scale reactor : Analysis of pyrolysis behavior , product properties , and carbon and energy yields. **Fuel**, v. 148, p. 79–86, 2015a.

CHEN, N. et al. Study on vacuum pyrolysis of coffee industrial residue for bio- oil production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2017.

CHEN, X. et al. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8877–8884, 2011.

CHEN, Z. et al. Pyrolysis behaviors and kinetic studies on Eucalyptus residues using thermogravimetric analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 105, p. 251–259, 2015b.

CHOUHAN, A. P. S. A Slow Pyrolysis of Cotton Stalk (*Gossypium arboretum*) Waste for Bio-Oil Production. **Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences**, v. 3, p. 143–149, 2015.

CLEMENT, C. R. .; LLERAS PÉREZ, E. .; VAN LEEUWEN, J. O potencial das palmeiras tropicais no Brasil: acertos e fracassos das últimas décadas. **Agrociências**, v. 9, p. 67–71, 2005.

- COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Proximate composition of guariroba (*Syagrus oleracea*), jerivá (*Syagrus romanzofiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*) palm fruits. **Frim**, v. 44, n. 7, p. 2139–2142, 2011.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 7. ed. São Paulo: Séries Manuais, 1997.
- COSTA, E. M. M. DE B. et al. Estudo in vitro da ação antimicrobiana de extratos de plantas contra *Enterococcus faecalis*. **J Bras Patol Med Lab**, v. 46, p. 175–180, 2010.
- CREPALDI, I. C. et al. Composição nutricional do fruto de licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari). **Revista brasileira de Botânica**, v. 24, p. 155–159, 2001.
- DEMIRBAS, A. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 71, p. 803–815, 2004a.
- DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, p. 219–230, 2004b.
- DEMIRBAS, A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. v. 88, p. 591–597, 2007.
- DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. **Applied Energy**, v. 88, n. 1, p. 17–28, 1, 2011.
- DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695–716, 2018.
- DINIZ, J. et al. Poder calorífico da casca de arroz, caroço de pêsego, serra-gem de eucalipto e de seus produtos de pirólise. **Ciência e Natura**, v. 26, n. 2, p. 25–32, 2004.
- DOUMER, M. E. et al. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy , and for environmental protection. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, n. 0165-2370, p. 434–443, 2015.
- DUARTE, S. et al. Alteration of physico-chemical characteristics of coconut endocarp — *Acrocomia aculeata*— by isothermal pyrolysis in the range 250 to 550 °C. **Journal Analytical and applied Pyrolysis**, v. 126, p. 88–98, 2017.
- EPE. Balanço Energético Nacional 2018. **Empresa de Pesquisa Energética**, 2018.
- FAN, Y. et al. Rape straw as a source of bio-oil via vacuum pyrolysis : Optimization of bio-oil yield using orthogonal design method and characterization of bio-oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 106, p. 63–70, 2014.
- FERNANDEZ, A. et al. Pyrolysis and combustion of regional agro-industrial wastes: thermal behaviors and kinetic parameters comparison. **Combustion Science and Technology**, v. 2202, n. September, 2017.
- FOLETTTO, E. L. et al. Synthesis of the ZSM-5 zeolite and its structural properties after copper ion-exchange. **Cerâmica**, v. 46, p. 210–213, 2000.
- FORSTER-CARNEIRO, T. et al. Biorefinery study of availability of agriculture residues and wastes for integrated biorefineries in Brazil. **“Resources, Conservation & Recycling”**, v. 77,

p. 78–88, 2013.

GARCIA-PEREZ, M. et al. Characterization of bio-oils in chemical families National Bureau of Standards. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, p. 222–242, 2007.

GHOSH, U. et al. In-situ Sorbent Amendments : A New Direction in Contaminated. **Environmental Science and Technology**, v. 45, p. 1163–1168, 2011.

GUPTA, A. K.; DAIGLE, D.; FOLEY, K. A. Network Meta-Analysis of Onychomycosis Treatments. **Skin Appendage Disorders**, v. 1, p. 74–81, 2015.

HANIF, M. U. et al. Effects of Pyrolysis Temperature on Product Yields and Energy Recovery from Co-Feeding of Cotton Gin Trash , Cow Manure , and Microalgae : A Simulation Study. **Plos One**, p. 1–11, 2016.

HARMSSEN, P.; HUIJGEN, W. Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass. n. September, p. 1–49, 2010.

HE, Y.; LEE, H. K. Liquid-Phase Microextraction in a Single Drop of Organic Solvent by Using a Conventional Microsyringe. v. 69, n. 22, p. 4634–4640, 1997.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 10–18, 2009.

IBA. Indústria Brasileira de Árvores. **IBA**, 2016.

IBGE, I. B. DE G. E E. Produção da extração vegetal e da Silvicultura. **IBGE**, v. 31, p. 1–54, 2016.

IMURA, Y. K.; UTO, S. S.; ATSUKA, M. T. Evaluation of Carcinogenic / Co-carcinogenic Activity of Chikusaku-eki , a Bamboo Charcoal By-product Used as a Folk Remedy , in BALB / c 3T3 Cells. **Biol. Pharm. Bull.**, v. 25, n. 8, p. 1026–1029, 2002.

INGRAM, L. et al. Pyrolysis of Wood and Bark in an Auger Reactor : Physical Properties and Chemical Analysis of the Produced Bio-oils. n. 15, p. 614–625, 2008.

JI-LU, Z.; WEI-MING, Y.; NA-NA, W. Bio-oil production from cotton stalk. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 1724–1730, 2008.

JONGH, W. A. DE; CARRIER, M.; KNOETZE, J. H. H. Vacuum pyrolysis of intruder plant biomasses. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 1, p. 184–193, 2011.

JORGENSEN, J. H.; FERRARO, M. J. Antimicrobial Susceptibility Testing : A Review of General Principles and Contemporary Practices. **Invented Article Medical Microbiology**, v. 7750, p. 1749–1755, 2009.

JR., N. P.; COUTO, M. A. P. G.; ANNA, L. M. M. S. **Biomass of Lignocellulosic Composition for Fuel Ethanol Production and the Context of Biorefinery**. 8^a ed. Rio de Janeiro: [s.n.]. v. 2

JÚNIOR, E. R. A. Dissiê técnico: Cultivo e aproveitamento do licuri. **CETEC**, 2012.

KABIR, G.; HAMEED, B. H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high- grade bio-oil and bio-chemicals. **Renewable and Sustainable Energy**

Reviews, n. January, p. 1–23, 2017.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis : A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126–1140, 2016.

KANAUIA, P. K. et al. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 55–74, 2013.

KHAN, A. A. et al. Biomass combustion in fluidized bed boilers : Potential problems and remedies. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 1, p. 21–50, 2008.

KIM, W. et al. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant Miscanthus at different pyrolytic temperatures. **Bioresource Technology**, v. 138, p. 266–270, 2013.

KLASS, D. Thermal Conversion : Pyrolysis and liquefaction. **Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals**, p. 651, 1998.

LEHTO, J. et al. Fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils. 87. ed. Florence: **Julkaisija – Utgivare – Publisher**, 2013.

LEMO, V. et al. Evaluation of agroindustrial residues as substrates for cellulolytic enzymes production under solid state fermentation. **Guarujá**: [s.n.].

LIRA, J. O. B.; SILVA, K. C. G. DA; ANDERSEN, S. L. F. **Estudo das características de combustão de resíduos sólidos da região nordeste utilizando análise termogravimétrica. XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. Anais...2014**

LIU, Z.; BALASUBRAMANIAN, R. A comparison of thermal behaviors of raw biomass , pyrolytic biochar and their blends with lignite. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 371–378, 2013.

LORENZI, G. M. A. C.; NEGRELLE, R. R. B. *Acrocomia aculeata* (JACQ.) LODD. EX MART. : Aspectos Ecológicos, Usos e potencialidades. v. 7, p. 1–12, 2006.

MACEDO, L. A. DE; ROUSSET, P. L. A.; VALE, A. T. DO. Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis da torrefação de resíduos vegetais. **Brazilian Journal of Forestry Research**, v. 34, p. 417–424, 2014.

MAGALDI, S. et al. Well diffusion for antifungal susceptibility testing. **International Journal of Infectious Diseases**, v. 8, p. 39–45, 2004.

MANNER, H. I. Farm and Forestry Production and Marketing Profile for Tannia (*Xanthosoma* spp.). **Permanent Agriculture Resources (PAR)**, 2010.

MARTÍNEZ-HERRERA, E. et al. Frequency of mixed onychomycosis with total nail dystrophy in patients attended in a Guatemalan Dermatology Center. **Asociación Colombiana de Ifectología**, v. 00, n. 52, p. 105–109, 2018.

MARTINS, C. R.; ALVES, L.; JÚNIOR, D. J. Produção e Comercialização de Coco no Brasil Internacional : Panorama 2014. **EMBRAPA**, v. I, p. 51, 2014.

- MASLE, A. LE et al. Development of on-line comprehensive two-dimensional liquid chromatography method for the separation of biomass compounds. **Journal of Chromatography A**, v. 1340, p. 90–98, 2014.
- MASSOLA, C. P.; MAZIERO, E. Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada. **Revista IPT | Tecnologia e Inovação**, v. 1, p. 58–73, 2017.
- MATOS, R. A. D. S.; SOARES, F. K.; LOUREIRO, L. S. S. M. **BEN-Balanco Energético Nacional Relatório Síntese. Ano base: 2016**. EPE ed. Rio de Janeiro: [s.n.].
- MATTOS, C; VELOSO, M. C. C.; ROMEIRO, G. A.; FOLLY, E. Biocidal applications trends of bio-oils from pyrolysis: Characterization of several conditions and biomass, a review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2018.
- MEILI, L. et al. **Influência da temperatura nos rendimentos dos produtos da pirólise do endocarpo do ouricuri** (. Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados , ENEMP. **Anais...2015**
- MELLO, A. V.; REZENDE, J. B. **ABRAF - Associação Brasileira de Produtores de Florestas plantadas**. Brasília: [s.n.].
- MME. Ministério de Minas e Energias -Balanco Energético Nacional. **Empresa de Pesquisa Energética**, 2017.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood / Biomass for Bio-Oil : A Critical Review. **Energy & Fuel**, v. 20, n. May, p. 848–889, 2006.
- MONTAZERI, N. et al. Chemical characterization of commercial liquid smoke products. **Food Science & Nutrition**, v. 1, p. 102–115, 2012.
- MORAES, M. S. A. et al. Qualitative analysis of bio oils of agricultural residues obtained through pyrolysis using comprehensive two dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 51–64, 2012.
- MORAES, M. S. A. et al. Characterization of Bio-Oil from the Pyrolysis of Agro- Industrial Biomasses. **Intech Open**, p. 71–116, 2017.
- MOTTA, P. E. F. DA et al. Ocorrência da macaúba em Minas Gerais : relação com atributos. **Pesq. agropec. bras**, v. 37, p. 1023–1031, 2002.
- MOURANT, D. et al. Mallee wood fast pyrolysis : Effects of alkali and alkaline earth metallic species on the yield and composition of bio-oil. **Fuel**, v. 90, n. 9, p. 2915–2922, 2011.
- MÜHLEN, C. VON. Índices de retenção em cromatografia gasosa bidimensional abrangente. **Scientia Chromatographica**, v. 1, p. 21–29, 2009.
- NASCIMENTO, R. F. DO. et al. Biomass Adsorbent for Removal of Toxic Metal Ions From Electroplating Industry Wastewater. In: HASAN, D. S. AND S. B. H. (Ed.). . **Electroplating**. Ceará: InTech, 2012. p. 101–136.
- NETO, B. DE B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

- NOR, W. et al. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5910–5923, 2012.
- OASMAA, A.; KORHOMOTTNEN, J.; KUOPPALA, E. An Approach for Stability Measurement of Wood-Based Fast Pyrolysis. **Energy & Fuel**, v. 25, p. 3307–3313, 2011.
- OLIVEIRA, M. L. M. DE; NUNES-PINHEIRO, D. C. S. Biomarcadores celulares e moleculares envolvidos na resposta imune-inflamatória modulada por ácidos graxos insaturados. **Acta Veterinaria Brasilica**, v. 7, p. 113–124, 2013.
- ONG, H. C. et al. Comparison of palm oil, *Jatropha curcas* and *Calophyllum inophyllum* for biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 3501–3515, 2011.
- OSTROSKY, E. A. et al. Métodos para avaliação da atividade antimicrobiana e determinação da concentração mínima inibitória (CMI) de plantas medicinais. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 18, n. 2, p. 301–307, 2008.
- OZBAY, N. et al. Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. **Energy**, v. 33, p. 1233–1240, 2008.
- PARK, Y. et al. Effects of operation conditions on pyrolysis characteristics of agricultural residues. **Renewable Energy**, v. 42, p. 125–130, 2012.
- PAULA, L. E. DE R. E et al. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **CERNE**, v. 17, p. 237–246, 2011.
- PAVLOVA, A. et al. Gas Chromatography-Mass Spectrometry for Gas Chromatography – Mass Spectrometry for Characterization of Liquid Products from Pyrolysis of Municipal Waste and Spent Tyres. **Acta Chromatographica**, n. February, 2015.
- PAZ, E. DA C. S. et al. **Estudo dos produtos da pirólise e potencial energético da fibra de coco da Baía Gramado**, RSVII Congresso Brasileiro de Energia Solar, , 2018.
- PEREIRA, J. C. D. et al. Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil. **EMBRAPA**, v. 38, p. 3–114, 2000.
- PÉREZ, J. M. M. **Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização**. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). 189p. Universidade Estadual de Campinas, 2004.
- PIMENTA, A. S. Chemical Composition of Pyrolytic Acid Obtained from Eucalyptus GG100 Clone. **Molecules**, v. 23, n. February 2018, p. 426, 2018.
- PIMENTA, A. S.; BAYONA, J. M.; GARCI, M. T. Evaluation of Acute Toxicity and Genotoxicity of Liquid Products from Pyrolysis of *Eucalyptus grandis* Wood. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 38, p. 169–175, 2000.
- PINTO, M. E. A. et al. Antifungal and antioxidant activity of fatty acid methyl esters from vegetable oils. **An Acad Bras Cienc**, v. 89, p. 1671–1681, 2017.
- POULOSE, S. M. et al. Anthocyanin-rich *Actinidia chinensis* (Euterpe oleracea Mart.) Fruit Pulp Fractions Attenuate Inflammatory Stress Signaling in Mouse Brain BV-2 Microglial Cells. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 1084–1093, 2012.

- QI, Z. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. v. 48, p. 87–92, 2007.
- QIANG, L.; WEN-ZHI, L.; XI-FENG, Z. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 5, p. 1376–1383, 2009.
- RADLEIN, D.; QUIGNARD, A. A Short Historical Review of Fast Pyrolysis of Biomass. **Oil & Gas Science and Technology** –, v. 68, n. 4, p. 765–783, 2013.
- RALPH, J.; HATFIELD, R. D. Pyrolysis-GC-MS Characterization of Forage Materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, n. August 1991, p. 1426–1437, 2018.
- RAMBO, M. K. D. et al. Estudo de análise termogravimétrica de diferentes biomassas lignocelulósicas utilizando a análise por componentes principais. **Ciência e Natura**, v. 37, p. 862–868, 2015.
- RIBEIRO, F. R. **História e memória: uma história dos trabalhadores do açaí**. Macapá - AP, 2014.
- RIBEIRO, G. O. et al. Mining the rumen for fibrolytic feed enzymes. **Animal Frontiers**, v. 6, n. April, p. 19–26, 2016.
- ROSA, M. DE F. et al. Processo agroindustrial: obtenção de pó de casca de coco verde. **EMBRAPA**, v. 61, p. 4, 2001.
- ROUT, T. K. **Pyrolysis of coconut shell**. [s.l.] National Institute of Technology, 2013.
- RÓZ, A. L. et al. Maximização do teor de carbono fixo em biocarvão aplicado ao sequestro de carbono Maximization of fixed carbon content in biochar applied to carbon sequestration. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, p. 810–814, 2015.
- SAKTHIVEL, R.; MOHAMED, K. R. P.; PURNACHANDRAN, S. R. A Complete Analytical Characterization of Products Obtained from Pyrolysis of Wood Barks of *Calophyllum inophyllum*. **Waste and Biomass Valorization**, 2018.
- SALLES, K. T. DA S. DE LA et al. Characterization of *Syagrus coronata* (Mart .) Becc . oil and properties of methyl esters for use as biodiesel. **Industrial Crops & Products**, v. 32, n. 3, p. 518–521, 2010.
- SALVADOR, M. J. et al. Comparative study of antibacterial and antifungal activity of callus culture and adult plants extracts from *alternanthera maritima* (amaranthaceae). **Brazilian Journal of Microbiology**, n. 2003, p. 131–136, 2004.
- SÁNCHEZ, M. E. et al. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 933–940, 2009.
- SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha da cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.
- SANTOS, R. M. **Produção e caracterização de bio-óleo a partir de resíduo agroindustrial de semente de mangaba**São Cristóvão - SE, 2014.
- SARRUT, M. et al. Potential and limitations of on-line comprehensive reversed phase liquid chromatography × supercritical fluid chromatography for the separation of neutral

compounds : An approach to separate an aqueous extract of bio-oil To cite this version : HAL Id : ha. **Journal of Chromatography A**, v. 1040, p. 124–133, 2015.

SCHAUSS, A. G. et al. Phytochemical and Nutrient Composition of the Freeze-Dried Amazonian Palm Phytochemical and Nutrient Composition of the Freeze-Dried. **J. Agric. Food Chem**, v. 54, p. 8598–8603, 2006.

SCHER, R. K.; NAKAMURA, N.; TAVAKKOL, A. Luliconazole: a review of a new antifungal agent for the topical treatment of onychomycosis. **Mycoses: Diagnosis, Therapy and Prophylaxis of Fungal Diseases**, v. 57, p. 389–393, 2014.

SEJAS, L. M. et al. Avaliação da qualidade dos discos com antimicrobianos para testes de disco-difusão disponíveis comercialmente no Brasil. **Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial**, v. 39, p. 27–35, 2003.

SHAO, Y. et al. Solid-phase micro-extraction — comprehensive two-dimensional gas chromatography of ginger (*Zingiber officinale*) volatiles. **FLAVOUR AND FRAGRANCE JOURNAL**, p. 5–12, 2003.

SILVA, A. V. L. DA. **Carbono orgânico total e frações da matéria orgânica do solo na conversão de cana-de-açúcar para Eucalipto em Alagoas**. Rio Largo - AL: UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS, 2017.

SILVA, C. J. DA et al. Pyrolytic liquor effect on in and ex vitro production of oococclades maculata (lindl). Lindl . **Revista Caatinga**, v. 30, p. 947–954, 2017.

SILVA, J. DE C. E.; BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. Endocarpos de babaçu e de macaúba comparados a Madeira de eucalyptus grandis para a produção de carvão vegetal. **IPEF**, v. 34, p. 31–34, 1986.

SIQUEIRA, L. A.; ARAGÃO, W. M.; TUPINAMBÁ, E. A. **introdução do coqueiro no Brasil. Importância histórica históric a e agrônômica**Aracaju, SEEMBRAPA, , 2002.

SOUZA, R. C. R. **Planejamento do suprimento de eletricidade dos sistemas isolados na região amazônica: uma abordagem multiobjetiva**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2000.

SPENCER S., W.; MICHAEL R, W. **Pyrolytic acid insect repellent**United States **Patent Application**, 2018.

STEFANIDIS, S. D. et al. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 143–150, 2013.

STEFANSKA, J.; PAWLICZAK, R. Apocynin : Molecular Aptitudes. **Hindawi Publishing Corporation**, v. 2008, p. 10, 2008.

SUÁREZ, A. C. et al. Thermal analysis of the combustion of charcoals from Eucalyptus dunnii obtained at different pyrolysis temperatures. **J Therm Anal Calorim**, v. 100, p. 1051–1054, 2010.

TEIXEIRA, L. F. et al. **Rendimento dos produtos da pirólise de lodo de esgoto anaeróbio em reator de leito fixo em diferentes temperaturas**. XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. **Anais...**2014

TESSINI, C. et al. Chromatographic approaches for determination of low-molecular mass aldehydes in bio-oil. v. 1219, p. 154–160, 2012.

THEAPPARAT, Y.; LEELASUPHAKUL, W. Pyroligneous acids from carbonisation of wood and bamboo : their components and antifungal activity. **Journal of Tropical Forest Science**, v. 27, n. October, p. 517–527, 2015.

TIILIKKALA, K.; FAGERNÄS, L.; TIILIKKALA, J. History and Use of Wood Pyrolysis Liquids as Biocide and Plant Protection Product. **The Open Agriculture Journal**, v. 4, p. 111–118, 2010.

TOMASINI, D. **Caracterização dos produtos líquidos obtidos por pirólise de biomassas utilizando técnicas cromatográficas bidimensionais abrangentes**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

TORRES-RODRÍGUEZ, O. L. J. M. Especies fúngicas poco comunes responsables de onicomicosis. **Rev Iberoam Micol**, v. 16, p. 11–15, 1999.

TOSTI, A.; PIRACCINI, B. M.; LORENZI, S. Onychomycosis caused by nondermatophytic molds: Clinical features and response to treatment of 59 cases. **J Am Acad Dermatol.**, v. 42, p. 217–224, 2000.

TRAORÉ, M.; KAAL, J.; MARTÍNEZ, A. Potential of pyrolysis-GC – MS molecular fingerprint as a proxy of Modern Age Iberian shipwreck wood preservation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 126, n. February, p. 1–13, 2017.

UDDIN, S. M. M. et al. Studies on Sugarcane Cultivation 1 . Effects of the mixture of charcoal with pyroligneous acid on cane and sugar yield of spring and ratoon crops of sugarcane (*Saccharum officinarum* L .). **Japanese Journal of Tropical Agriculture**, v. 38(4), p. 281–285, 1995.

UNDRI, A. et al. Bio-oil from pyrolysis of wood pellets using a microwave multimode oven and different microwave absorbers. **Fuel**, v. 153, p. 464–482, 2015.

VAN DEN DOOL, H. .; KRATZ, P. D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas—liquid partition chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 11, n. 3, p. 463–471, 1963.

VAZ JR., S. Rumo a uma Química Renovável Brasileira a partir da Biomassa Vegetal. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 238–247, 2017.

VEIGA, A. **Padronização e validação do método de microdiluição para determinação de concentração inibitória mínima de compostos antimicrobianos**. [s.l.] Universidade Federal do Pará, 2016.

VELDEN, M. VAN DE et al. Fundamentals , kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, v. 35, n. 1, p. 232–242, 2010.

VELMURUGAN, N. et al. Characterization of chikusaku-eki and mokusaku-eki and its inhibitory effect on sapstaining fungal growth in laboratory scale. **Int. J. Environ. Sci.**, v. 6, n. 1, p. 13–22, 2009.

VELMURUGAN, N.; HAN, S. S.; LEE, Y. S. Antifungal Activity of Neutralized Wood Vinegar with Water Extracts of *Pinus densiflora* and *Quercus serrata* Saw Dusts. **Int. J.**

Environ. Res., v. 3, n. 2, p. 167–176, 2009.

VIEIRA, G. E. G. et al. **Aplicação de processo termoquímico como aproveitamento de resíduo agroindustrial de babaçu** Florianópolis - SC, 2013.

WANG, H. F. et al. Effect of bamboo vinegar as an antibiotic alternative on growth performance and fecal bacterial communities of weaned piglets. **Livestock Science**, v. 144, n. 1–2, p. 173–180, 2012.

WANNAPEERA, J.; WORASUWANNARAK, N.; PIPATMANOMAI, S. Product yields and characteristics of rice husk , rice straw and corncob during fast pyrolysis in a drop-tube / fixed-bed reactor. **Songklanakarin J. Sci. Technol**, v. 30, n. 3, p. 393–404, 2008.

YAHAYU, M. et al. Efficacy of pyrolygneous acid from pineapple waste biomass as wood preserving agent. **Jurnal Teknologi**, v. 4, p. 1–8, 2017.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Elsevier**, v. 45, p. 651–671, 2004.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose , cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781–1788, 2007.

YANG, J. et al. Antibacterial Activity of Wood Vinegar from Litchi chinensis. **Molecules**, v. 21, p. 1–10, 2016.

ZANARDI, D. et al. Evaluation of the diagnostic methods of onychomycosis. **An Bras Dermatol.**, v. 83, n. 2, p. 119–124, 2008.

ZHENG, H. et al. Bioresource Technology Pyrolysis of *Arundo donax* L . to produce pyrolytic vinegar and its effect on the growth of dinoflagellate *Karenia brevis*. **Bioresource Technology**, v. 247, n. September 2017, p. 273–281, 2018.

ZHU, Z. et al. Influence of alkali catalyst on product yield and properties via hydrothermal liquefaction of barley straw. **Energy**, v. 80, p. 284–292, 2015.

ANEXO I

Dado referente ao planejamento experimental 2³.

Tabela 19 – Resultados dos produtos da pirólise para o planejamento fatorial completo 2³ a partir do endocarpo do coco.

Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C)	Tempo de residência (h)	Rendimento (%)		
			Produto líquido	Biochar	Produto gasoso
400	10	1	47,1	31,8	21,1
400	10	2	54,6	30,1	15,4
600	10	1	48,4	28,3	23,4
600	10	2	51,0	26,4	22,6
400	50	1	47,4	33,2	19,4
400	50	2	50,2	33,5	18,2
600	50	1	47,0	27,5	25,6
600	50	2	49,8	27,0	23,3

Fonte: (AUTOR, 2019).

ANEXO II

Dados referente aos compostos tentativamente identificados por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC/qMS) para o extrato pirolenhoso do endocarpo do coco (EP-CO), endocarpo do dendê (EP-DE), endocarpo da macaúba (EP-MA), endocarpo do ouricuri (EP-OU), endocarpo do eucalipto (EP-EU) e a semente de açaí (EP-SA).

Tabela 20 - Compostos tentativamente identificados por GC/MS na fase aquosa obtida a partir da pirólise do endocarpo do coco (EP-CO) na temperatura de 400 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Picos	T _R	Área%	Composto	Fórmula molecular	I _R	I _R (lit)	Referência	Grupo químico
1	4,3	12,31	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	829	829	Madruza and Mottram, 1998	Aldeído
2	4,697	2,98	2-Furanometanol	C ₅ H ₆ O ₂	850	852	Siegmund and Murkovic, 2004	Aldeído
3	4,991	0,90	p-Xileno	C ₈ H ₁₀	866	886,5	Lai and Song, 1995	HC aromático
4	5,795	0,47	2-Cyclopenten-1-ona, 2-methyl-	C ₆ H ₈ O	907	907.6	Xu, van Stee, et al., 2003	Cetona
5	5,917	0,45	Butirolactona	C ₄ H ₆ O ₂	912	915	Quijano, Salamanca, et al., 2007	Éter
6	5,977	0,87	2(5H)-Furanona	C ₄ H ₄ O ₂	914	915.6	Andriamaharavo, 2014	Cetona
7	6,197	0,30	1,2-Cyclopentanediona	C ₅ H ₆ O ₂	923	-	-	Cetona
8	6,475	1,09	α-Pineno	C ₁₀ H ₁₆	934	934	Benkaci-Ali, Baaliouamer, et al., 2007	Terpeno
9	7,283	0,89	2-Cyclopenten-1-ona, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O	965	969	Piyachaiseth, Jirapakkul, et al., 2011	Cetona
10	7,703	36,08	Fenol	C ₆ H ₆ O	982	981	Lalel, Singh, et al., 2003	Fenol
11	8,341	1,54	2-Furametanol, tetrahidro-		1006	-	-	Aldeído
12	8,583	0,44	Furano, 2,5-dietoxitetrahidro-	C ₈ H ₁₆ O ₃	1014	1016	Zhao, Li, et al., 2008	Aldeido
13	9,024	19,59	Ciclohexeno, 1-metil-4-(1-metiletênil)-, (S)-	C ₁₀ H ₁₆	1030	1031	Karioti, Hadjipavlou-Litina, et al., 2004	Terpeno

14	9,894	1,24	β -ocimenes	C ₁₀ H ₁₆	1059	1058	Rocha, Coelho, et al., 2007	Monoterpeno
15	10,577	0,26	Fenol, 3-metil-	C ₇ H ₈ O	1083	1084	Högnadóttir and Rouseff, 2003	Fenol
16	10,804	6,18	Fenol, 2-metoxi-	C ₇ H ₈ O ₂	1091	1091	Munk, Munch, et al., 2000	Fenol
17	11,678	0,24	Ciclohexanona, 4-etil-	C ₈ H ₁₄ O	1120	-	-	Cetona
18	13,916	1,11	Creosol	C ₈ H ₁₀ O ₂	1195	1195.5	Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2002	Fenol
19	14,035	0,68	Nonano, 5-propil-	C ₁₂ H ₂₆	1199	-	-	Hidrocarboneto
20	16,095	0,51	1,2-Benzenodiol, 3-metoxi-	C ₇ H ₈ O ₃	1270	1269.8	Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2005	Fenol
21	16,434	1,61	Fenol, 4-etil-2-metoxi-	C ₉ H ₁₂ O ₂	1281	1282	Varlet, Serot, et al., 2007	Fenol
22	18,483	7,41	Fenol, 2,6-dimetoxi-	C ₈ H ₁₀ O ₃	1354	1357	da Silva, Borba, et al., 1999	Fenol
23	21,093	1,75	1,2,4-Trimetoxibenzene	C ₉ H ₁₂ O ₃	1451	-	-	Éter
24	23,148	0,68	Benzeno, 1,2,3-trimetoxi-5-metil-	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	1530	-	-	Éter
25	23,345	0,41	2-Propanona, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	1538	1531.7	Andriamaharavo, 2014	Aldeído fenólico

Fonte: (AUTOR, 2019).

Tabela 21 – Compostos tentativamente identificados por GC/MS na fase aquosa obtida a partir do extrato pirolenhoso do endocarpo do dendê(EP-DE) na temperatura de 400 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Picos	T _R	Área	Composto	Fórmula molecular	I _R	I _R (lit)	Referência	Grupo químico
1	4,325	5,27	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	830	830	Pino, Mesa, et al., 2005	Aldeído
2	4,708	0,44	2-Furanometanol	C ₅ H ₆ O ₂	851	851	Pino, Marbot, et al., 2004	Aldeído
3	5,861	0,17	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	C ₆ H ₈ O	910	910	Engel and Ratel, 2007	Cetona
4	7,266	1,15	Ácido propanóico, etenil éster	C ₅ H ₁₀ O ₂	965	-	-	Éster

5	7,715	68,63	Fenol	C ₆ H ₆ O	982	981	Lalel, Singh, et al., 2003	Fenol
6	8,383	1,13	Pentano, 3-bromo-	C ₅ H ₁₁ Br	1008	-	-	Halogenidreto
7	9,335	0,26	2-Ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil-	C ₇ H ₁₀ O	1040	1040	Whitfield and Mottram, 2001	Cetona
8	9,872	0,60	Fenol, 2-metil-	C ₇ H ₈ O	1059	1055	Rostad and Pereira, 1986	Fenol
9	9,9	0,81	Ácido acético, Fenil éster	C ₈ H ₈ O ₂	1068	1068	Tret'yakov, 2007	Ac. Carboxílico
10	10,48	0,49	Fenol, 3-metil-	C ₇ H ₈ O	1079	1075	Yasuhara, Shiraishi, et al., 1997	Fenol
11	10,815	7,26	Fenol, 2-metoxi-	C ₇ H ₈ O ₂	1091	1090	Asuming, Beauchamp, et al., 2005	Fenol
12	13,577	0,27	Creosol	C ₈ H ₁₀ O ₂	1183	1181	Boulanger and Crouzet, 2000	Fenol
13	13,964	0,84	Fenol, 2-metoxi-4- metil-	C ₈ H ₁₀ O ₂	1197	1195.5	Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2002	Fenol
14	14,465	1,18	Catecol	C ₆ H ₆ O ₂	1214	1197	da Silva, Borba, et al., 1999	Fenol
15	16,111	0,35	1,2-Benzenodiol, 3- metoxi-	C ₇ H ₈ O ₃	1270	1269.8	Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2005	Fenol
16	16,45	1,79	Fenol, 4-etil-2-metoxi-	C ₉ H ₁₂ O ₂	1282	1282	Steinhaus and Schieberle, 2007	Fenol
17	18,526	5,48	Fenol, 2,6-dimetoxi-	C ₈ H ₁₀ O ₃	1356	1357	Jarunrattanasri, Theerakulkait, et al., 2007	Fenol
18	21,135	1,95	1,2,3- Trimetoxibenzeno	C ₉ H ₁₂ O ₃	1452	-	-	Éter

19	22,012	0,37	3-Hidroxibenzidrazida	C ₇ H ₈ N ₂ O ₂	1486	1465	da Silva, Borba, et al., 1999	Nitrogenado
20	23,174	0,61	Benzeno, 1,2,3-trimetoxi-5-metil-	C ₁₀ H ₁₃ O ₃	1531	-	-	Éter
21	23,435	0,92	2-Propanona, 1-(4-hidroxí-3-metoxifenil)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	1542	1531.7	Andriamaharavo, 2014	Aldeído fenólico

Fonte: (AUTOR, 2019).

Tabela 22 - Compostos tentativamente identificados por GC/MS na fase aquosa obtida a partir do extrato pirolenhoso do endocarpo da macaúba (EP-MA) na temperatura de 400 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Picos	T _R	Área	Composto	Fórmula molecular	I _R	I _R (lit)	Referência	Grupo químico
1	6,822	1,624856	Ácido hexanóico, éster metílico	C ₇ H ₁₄ O	914	914	Carasek and Pawliszyn, 2006	Ac. Carboxílico
2	8,268	1,327053	Ácido fórmico, éster hexílico	C ₇ H ₁₄ O ₂	965	947	Zaikin, 2010	Ac. Carboxílico
3	8,607	65,76188	fenol	C ₆ H ₆ O	977	977	Verdier-Metz., Coulon, et al., 1998	Fenol
4	9,28	0,326805	Cicloheptanona	C ₇ H ₁₂ O	1001	1005	Ádámová, Orinák, et al., 2005	Cetona
5	10,03	1,552922	3-metilciclopentano-1,2-diona	C ₆ H ₈ O ₂	1025	1043	Hill, Isaacs, et al., 1999	Cetona
6	10,248	0,595363	Ciclo-hexeno, 4-metileno-1- (1-metiletil) -	C ₁₀ H ₁₆	1032	1036	Estevez, Ventanas, et al., 2005	Cetona
7	10,445	0,381584	2-Ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil-	C ₇ H ₁₀ O	1038	1052	Varlet, Serot, et al., 2007	Cetona
8	10,828	0,888797	Benzenometanol	C ₇ H ₈ O	1050	1042	Kim, Shin, et al., 2001	Álcool
9	11,482	1,265305	Fenol, 3-metil-	C ₇ H ₈ O	1071	1077	Baccouri, Ben Temime, et al., 2007	Fenol

10	11,953	5,873597	Fenol, 2-metoxi	C ₇ H ₈ O ₂	1087	1087	Adams, Habte, et al., 2004	Fenol
11	12,908	0,279418	Álcool feniletílico	C ₈ H ₁₀ O	1117	1117	Baccouri, Ben Temime, et al., 2007	Álcool
12	13,465	0,072294	Fenol, 4-etil-	C ₈ H ₁₀ O	1135	1145	Bartelt, 1997	Fenol
13	13,8	0,330752	Fenol, 2,6-dimetil-	C ₈ H ₁₀ O	1146	1130	Varlet, Serot, et al., 2007	Fenol
14	14,775	0,138634	2-Nonenal, (E) -	C ₉ H ₁₆ O	1178	1173	Varlet V., Knockaert C., et al., 2006	Álcool
15	15,043	0,120896	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	1186	1185	Pavlovic, Kovacevic, et al., 2006	Álcool
16	15,153	5,651186	2-ciclohexen-1-ona, 4- (1-metiletil) -	C ₉ H ₁₄ O	1190	1188	Le Quere and Latrasse, 1990	Cetona
17	15,718	0,361299	Acetilacetona	C ₅ H ₈ O ₂	1208	1196	Bianchi, Careri, et al., 2007	Cetona
18	16,097	0,035554	Ácido 2-butenóico, éster 3-metil-, 3-metil-2-butenílico	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	1221	1234.7	Andriamaharavo, 2014	Ac. Carboxílico
19	16,238	0,153316	7-oxabicyclo [4.1.0] heptan-2-ona, 6-metil-3- (1-metiletil) -	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	1226	1230	Baldovini, Ristorcelli, et al., 2000	Cetona
20	17,178	1,445465	1,2-Benzenodiol, 3-metoxi	C ₇ H ₈ O ₃	1257	1268.2	Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2002	Fenol
21	17,745	1,069633	Fenol, 4-etil-2-metoxi-	C ₉ H ₁₂ O ₂	1276	1282	Steinhaus and Schieberle, 2007	Fenol
22	18,003	0,169409	1,2-Benzenodiol, 4-metil-	C ₇ H ₈ O ₂	1284	1295.1	Tret'yakov, 2007	Fenol
23	19,795	6,595849	2,4-Dimetoxifenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	1347	1357	Jarunrattanasri, Theerakulkait, et al., 2007	Fenol

24	20,335	0,087909	Fenol, 2-metoxi-4-propil-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	1365	1356	Boulanger and Crouzet, 2000	Fenol
25	22,447	2,024606	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno	C ₉ H ₁₂ O ₃	1442	1447.5	Andriamaharavo, 2014	Fenol
26	22,697	0,33168	Metilparabeno	C ₈ H ₈ O ₃	1451	1452	Andriamaharavo, 2014	Fenol
27	24,538	0,92825	Ácido benzóico, 4-hidroxi-3-metoxi, éster metílico	C ₉ H ₁₀ O ₄	1520	1525	Alves, Pinto, et al., 2005	Ac. Carboxílico
28	24,705	0,178888	2-propanona, 1- (4-hidroxi-3-metoxifenil) -	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	1527	1531.7	Andriamaharavo, 2014	Fenol
29	26,683	0,111603	Ácido 2-propenóico, éster 1,6-hexanodiílico	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	1605	1604	Yoo, Pace, et al., 2004	Ac. Carboxílico
30	30,46	0,3152	Benzaldeído, 2,4-dihidroxi, O-metiloxima	C ₈ H ₉ NO ₃	1764	1740	Mattsson and Petersson, 1977	Aldeído

Fonte: (AUTOR, 2019).

Tabela 23 - Compostos tentativamente identificados por GC/MS na fase aquosa obtida a partir do extrato pirolenhoso do endocarpo do ouricuri (EP-OU) na temperatura de 400 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Picos	T _R	Área	Composto	Fórmula molecular	I _R	I _R (lit)	Referência	Grupo químico
1	4,301	7,67	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	829	829	Siegmund, Derler, et al., 2004	Aldeído
2	4,698	1,72	2-Furanomethanol	C ₅ H ₆ O ₂	851	851	Pino, Marbot, et al., 2004	Aldeído
3	5,814	0,30	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	C ₆ H ₈ O	908	910	Engel and Ratel, 2007	Cetona
4	5,993	1,37	2(5H)-Furanona	C ₄ H ₄ O ₂	915	915.6	Andriamaharavo, 2014	Cetona
5	7,677	38,15	Fenol	C ₆ H ₆ O	981	980	Yasuhara, Shiraishi, et al., 1997	Fenol
6	8,953	1,63	3-Metilciclopentana-1,2-diona	C ₆ H ₈ O ₂	1027	1043	Hill, Isaacs, et al., 1999	Cetona

7	9,295	0,41	2-Ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil-	$C_7H_{10}O$	1039	1040	Whitfield and Mottram, 2001	Cetona
8	9,85	0,56	Fenol, 2-metil-	C_7H_8O	1058	1052	Yasuhara, Shiraishi, et al., 1997	Fenol
9	9,903	0,92	Benzeno, propoxi-	$C_9H_{12}O$	1060	1064.7	Gautzsch and Zinn, 1996	Etér
10	10,492	0,35	p-Cresol	C_7H_8O	1080	1080	Moio L., Rillo L., et al., 1996	Fenol
11	10,806	10,71	Fenol, 2-metoxi-	$C_7H_8O_2$	1091	1090	Steinhaus and Schieberle, 2007	Fenol
12	12,795	0,24	Fenol, 2,5-dimetil-	$C_8H_{10}O$	1157	1151	Rostad and Pereira, 1986	Fenol
13	13,531	1,26	Fenol, 2,3-dimetil-	$C_8H_{10}O$	1182	1180.1	Mjøs, Meier, et al., 2006	Fenol
14	13,924	4,99	Creosol	$C_8H_{10}O_2$	1195	1195.5	Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2002	Fenol
15	14,397	2,53	Catecol	$C_6H_6O_2$	1211	1199.8	Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2005	Fenol
16	15,514	0,63	1,3-Propanodiol, 2-etil-2-(hidroximetil)-	$C_6H_{14}O_3$	1250	-	-	Álcool
17	16,064	0,00	1,2-Benzenediol, 3-metoxi-	$C_7H_8O_3$	1269	1269.8	Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2005	Fenol
18	16,421	1,98	Fenol, 4-etil-2-metoxi-	$C_9H_{12}O_2$	1281	1282	Steinhaus and Schieberle, 2007	Fenol
19	17,551	4,23	2-Metoxi-4-vinilfenol	$C_9H_{10}O_2$	1321	1321	Ruiz Perez-Cacho, Mahattanatawee, et al., 2007	Fenol
20	18,488	0,32	Fenol, 2,6-dimetoxi-	$C_8H_{10}O_3$	1354	1355.2	Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2005	Fenol
21	18,92	8,69	Fenol, 2-metoxi-4-propil-	$C_{10}H_{14}O_2$	1370	1376.3	Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2002	Fenol
22	20,125	1,25	Vanilina	$C_8H_8O_3$	1414	1415	Jarunrattanasri, Theerakulkait, et al., 2007	Fenol

23	21,077	0,37	1,2,3-Trimetoxibenzeno	C ₉ H ₁₂ O ₃	1450	-	-	Ac. Carboxílico
24	21,877	5,19	Ácido benzóico, 4-hidroxi-, hidrazida	C ₇ H ₈ N ₂ O ₂	1480	-	-	Ac. Carboxílico
25	22,379	0,33	Apocinina	C ₉ H ₁₀ O ₃	1500	1491	Lalel, Singh, et al., 2003	Fenol
26	23,14	0,66	Benzeno, 1,2,3-trimetoxi-5-metil-	C ₁₀ H ₁₃ O ₃	1530	-	-	Éter
27	23,399	1,73	2-Propanona, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	1540	1531.7	Andriamaharavo, 2014	Aldeído fenólico
28	24,214	1,60	Ácido dodecanóico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	1573	1575	Javidnia, Miri, et al., 2004	Ác. Carboxílico

Fonte: (AUTOR, 2019).

Tabela 24 - Compostos tentativamente identificados por GC/MS na fase aquosa obtida a partir do extrato pirolenhoso do eucalipto (EP-EU) na temperatura de 400 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Picos	T _R	%Area	Área	Composto	Fórmula molecular	I _R	I _R (lit)	Referência	Grupo químico
1	4,927	0,8800731	742474	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	831	831	Schwambach and Peterson, 2006	Aldeído
2	5,14	2,2250626	1877175	3-furaldeído	C ₅ H ₄ O ₂	841	837	Breddie, Mottran et al, 2002	Aldeído
3	6,828	4,9520369	4177788	2 (5H) -Furanona	C ₄ H ₄ O ₂	914	915,6	Andriamaharavo, 2014	Cetona
4	8,258	0,2254607	190210	Ácido fórmico, éster hexílico	C ₇ H ₁₄ O ₂	964	947	Zaikin, 2010	Ac. Carboxílico
5	8,318	0,9412026	794046	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	C ₆ H ₈ O	967			Cetona
6	8,652	0,8371003	706220	fenol	C ₆ H ₆ O	978	977	Verdier-Metz., Coulon, et al., 1998	Fenol
7	10,023	10,725485	9048560	3-metilciclopentano-1,2-diona	C ₆ H ₈ O ₂	1025	1043	Hill, Isaacs, et al., 1999	Cetona

8	10,272	0,2206412	186144	Ciclo-hexeno, 4-metileno-1- (1-metiletil) -	C ₁₀ H ₁₆	1033	1036	Estevez, Ventanas, et al., 2005	Cetona
9	10,868	0,1369098	115504	Fenol, 2-metil-	C ₇ H ₈ O	1052	1055	Rostad and Pereira, 1986	Fenol
10	11,977	13,872955	11703924	Fenol, 2-metoxi	C ₇ H ₈ O ₂	1087	1087	Pino, Marbot, et al., 2004	Fenol
11	12,88	2,2007872	1856695	2-Ciclopenten-1-ona, 3-etil-2-hidroxi	C ₇ H ₁₀ O ₂	1117	1117	Baccouri, Ben Temime, et al., 2007	Cetona
12	14,45	0,3297823	278221	Fenol 2,3-dimetil-	C ₈ H ₁₀ O	1167	1181	Rostad and Pereira, 1986	Fenol
13	14,803	0,3430544	289418	Benzeno, 1,4-dimetoxi-	C ₈ H ₁₀ O ₂	1178	1177	Tret'yakov, 2008	Éter
14	15,06	0,2903845	244983	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	1187	1185	Pavlovic, Kovacevic, et al., 2006	Alcool
15	15,182	6,672854	5629556	Creosol	C ₈ H ₁₀ O ₂	1191	1193	Boulanger, Chassagne, et al., 1999	Fenol
16	15,712	2,0096025	1695402	Acetilacetona	C ₅ H ₈ O ₂	1208	1196	Bianchi, Careri, et al., 2007	Cetona
17	16,078	0,4464231	376625	Ácido 2-butenóico, éster 3-metil-, 3-metil-2-butenílico	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	1220	1234,7	Andriamaharavo, 2014	Ac. Carboxílico
18	16,215	0,6587859	555785	7-oxabicyclo [4.1.0] heptan-2-ona, 6-metil-3- (1-metiletil) -	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	1225	1230	Baldovini, Ristorcelli, et al., 2000	Alcool
19	16,77	0,4963549	418750	Álcool 3-metoxibenzílico	C ₈ H ₁₀ O ₂	1243	1246.9	Gautzsch and Zinn, 1996	Éter
20	17,202	2,5082036	2116047	1,2-Benzenodiol, 3-metoxi	C ₇ H ₈ O ₃	1258	1268.2	Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2002	Fenol
21	17,743	2,5469543	2148739	Fenol, 4-etil-2-metoxi-	C ₉ H ₁₂ O ₂	1276	1282	Steinhaus and Schieberle, 2007	Fenol
22	17,932	0,3554091	299841	1,2-Benzenodiol, 4-metil-	C ₇ H ₈ O ₂	1282	1295.1	Tret'yakov, 2007	Fenol
23	19,793	25,740693	21716146	Fenol, 2,6-dimetoxi-	C ₈ H ₁₀ O ₃	1346	1355.2	Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2005	Fenol

24	22,447	10,216612	8619249	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno	C ₉ H ₁₂ O ₃	1442	1447,5	Andriamaharavo, 2014	Fenol
25	22,672	0,4678194	394676	Metilparabeno	C ₈ H ₈ O ₃	1450	1452	Andriamaharavo, 2014	Fenol
26	24,542	4,400952	3712865	Ácido benzóico, 4-hidroxi-3-metoxi, éster metílico	C ₉ H ₁₀ O ₄	1521	1525	Alves, Pinto, et al., 2005	Ac. Carboxílico
27	24,713	0,7829724	660555	2-propanona, 1- (4-hidroxi-3-metoxifenil) -	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	1527	1531,7	Andriamaharavo, 2014	Cetona
28	26,51	0,7609194	641950	Fenol, 2,6-dimetoxi-4- (2-propenil) -	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	1598	1602	Nogueira, Marsaioli et al., 1998	Fenol
29	26,693	0,4846664	408889	Ácido 2-propenóico, éster 1,6-hexanodifílico	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	1605	1604	Yoo, Pace, et al., 2004	Ac. Carboxílico
30	27,958	0,4555678	384340	Benzaldeído, 4-hidroxi-3,5-dimetoxi-	C ₉ H ₁₀ O ₄	1657	1654	Johnson, Urso, et al., 1997	Fenol
31	29,665	0,5773244	487060	2-metoxi-5-nitrofenol, acetato	C ₉ H ₉ NO ₅	1729	1722,7	Tret'yakov, 2007	Fenol
32	30,455	2,2369503	1887204	Benzaldeído, 2,4-di-hidroxi, O-metiloxima	C ₈ H ₉ NO ₃	1764	1740	Mattsson and Petersson, 1977	Fenol

Fonte: (AUTOR, 2019).

Tabela 25 - Compostos tentativamente identificados por GC/MS na fase aquosa obtida do extrato pirolenhoso da semente do açaí (EP-SA) na temperatura de 400 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min

Picos	T _R	Área	Composto	Fórmula molecular	I _R	I _R (lit)	Referência	Grupo químico
1	4,706	9,98	2-Furanometanol	C ₃ H ₆ O ₂	851	851	Pino, Marbot, et al., 2004	Aldeído
2	5,968	5,01	2-oxepanona, 7-metil-	C ₇ H ₁₂ O ₂	914	-	-	Cetona
3	7,239	12,80	2-Furancarboxaldeído, 5-metil-Fenol	C ₆ H ₆ O ₂	964	964	Pino, Mesa, et al., 2005	Aldeído
4	7,722	25,88	Fenol	C ₆ H ₆ O	983	981	Lalel, Singh, et al., 2003	Fenol
5	8,956	3,77	3-metilciclopentano-1,2-diona	C ₆ H ₈ O ₂	1027	1043	Hill, Isaacs, et al., 1999	Cetona

6	9,306	1,13	2-Ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil-	C ₇ H ₁₀ O	1039	1040	Whitfield and Mottram, 2001	Cetona
7	9,899	2,52	p-Cresol	C ₇ H ₈ O	1060	1062.4	Ádámová, Orinák, et al., 2005	Fenol
8	10,645	2,52	Fenol, 3-metil-	C ₇ H ₈ O	1085	1084	Högnadóttir and Rouseff, 2003	Fenol
9	10,849	3,74	Fenol, 2-metoxi-	C ₇ H ₈ O ₂	1092	1092	Jarunrattanasri, Theerakulkait, et al., 2007	Fenol
10	11,64	3,70	Maltol	C ₆ H ₆ O ₃	1119	1114	Bell, 2004	Fenol
11	13,41	0,53	Ácido benzóico	C ₇ H ₆ O ₂	1178	1178	Papandreou, Magiatis, et al., 2002	Ác. carboxílico
12	13,847	4,71	1,4: 3,6-Dianidro- α -d-glucopiranoose	C ₆ H ₈ O ₄	1193	-	-	Éter
13	14,322	7,10	Catecol	C ₆ H ₆ O ₂	1209	1199.8	Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2005	Fenol
14	15,164	8,78	5-hidroximetilfurfural	C ₆ H ₆ O ₃	1238	1236	Bell, 2004	Aldeído
15	16,013	0,67	1,2-Benzenodiol, 3-metoxi-	C ₇ H ₈ O ₃	1267	1269.8	Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2005	Fenol
16	16,431	1,01	Fenol, 4-etil-2-metoxi-	C ₉ H ₁₂ O ₂	1281	1282	Steinhaus and Schieberle, 2007	Fenol
17	17,39	1,96	1,2-Benzenodiol, 4-metil-	C ₇ H ₈ O ₂	1315	1295.1	Tret'yakov, 2007	Fenol
18	18,593	2,05	Fenol, 2,6-dimetoxi-	C ₈ H ₁₀ O ₃	1358	1357	da Silva, Borba, et al., 1999	Fenol
19	20,276	0,51	1,6-Anidro-2,3-O-isopropilideno- β -D-manopiranoose	C ₉ H ₁₄ O ₅	1420	1436.6	Tretyakov, 2011	-
20	32,227	0,38	Ácido hexadecanóico, éster metílico	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1927	1927	Bastos, Ishimoto, et al., 2006	Ac. carboxílico
21	35,61	1,14	Ácido 11,14-eicosadienoico, éster metílico	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	2097	2094	Senatore, Apostolides Arnold, et al., 2005	Ac. Carboxílico
22	36,209	0,11	Estearato de metila	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	2129	2128	Quijano, Salamanca, et al., 2007	Éter

Fonte: (AUTOR, 2019).

As Tabelas 26, 27, 28 e 29 apresentam as somas de áreas para cada grupo químico caracterizado no extrato pirolenhoso para as diversas biomassas.

Tabela 26 – Classe de compostos tentativamente indetificados por GC/qMS no extrato pirolenhoso do endocarpo do coco (EP-CO).

Picos	T _R	Área%	Composto	Fórmula molecular	Grupo químico	% Soma de áreas	Nº de picos
-------	----------------	-------	----------	-------------------	---------------	-----------------	-------------

1	4,3	12,31	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂				
2	4,697	2,98	2-Furanometanol	C ₅ H ₆ O ₂	Aldeído	17,27	4	
11	8,341	1,54	2-Furametanol, tetrahydro-					
12	8,583	0,44	Furano, 2,5-dietoxitetrahydro-	C ₈ H ₁₆ O ₃				
25	23,345	0,41	2-Propanona, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	Aldeído fenólico	0,41	1	
9	7,283	0,89	2-Cyclopenten-1-ona, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O				
17	11,678	0,24	Ciclohexanona, 4-etil-	C ₈ H ₁₄ O				
4	5,795	0,47	2-Ciclopenten-1-ona, 2-methyl-	C ₆ H ₈ O	Cetona	2,78	5	
6	5,977	0,87	2(5H)-Furanona	C ₄ H ₄ O ₂				
7	6,197	0,30	1,2-Cyclopentanediona	C ₅ H ₆ O ₂				
5	5,917	0,45	Butirolactona	C ₄ H ₆ O ₂	Éter	2,88	3	
24	23,148	0,68	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	C ₁₀ H ₁₄ O ₃				
23	21,093	1,75	1,2,4-Trimethoxybenzene	C ₉ H ₁₂ O ₃				
10	7,703	36,08	Fenol	C ₆ H ₆ O				
16	10,804	6,18	Fenol, 2-metoxi-	C ₇ H ₈ O ₂				
18	13,916	1,11	Creosol	C ₈ H ₁₀ O ₂				
20	16,095	0,51	1,2-Benzenodiol, 3-metoxi-	C ₇ H ₈ O ₃		53,17	7	
21	16,434	1,61	Fenol, 4-etil-2-metoxi-	C ₉ H ₁₂ O ₂	Fenol			
22	18,483	7,41	Fenol, 2,6-dimetoxi-	C ₈ H ₁₀ O ₃				
15	10,577	0,26	Fenol, 3-metil-	C ₇ H ₈ O				
3	4,991	0,90	p-Xileno	C ₈ H ₁₀	HC aromático	0,9	1	

19	14,035	0,68	Nonano, 5-propil-	-	Hydrocarboneto	0,68	1
13	9,024	19,59	Ciclohexeno, 1-metil-4-(1-metiletenil)-, (S)-	C ₁₀ H ₁₆	Terpeno	21,92	3
14	9,894	1,24	Beta – Ocimene	C ₁₀ H ₁₆			
8	6,475	1,09	Alfa – Pineno	C ₁₀ H ₁₆			

Fonte: (AUTOR, 2019)

Tabela 27 - Classe de compostos tentativamente indetificados por GC/qMS no extrato pirolenhoso do endocarpo de dendê (EP-DE).

Picos	T _R	Área	Composto	Fórmula molecular	Grupo químico	% Soma de área	Nº de picos
9	9,9	0,81	Ácido acético, Fenil éster	C ₈ H ₈ O ₂	Ac. Carboxílico	0,81	1
1	4,325	5,27	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	Aldeído	5,71	2
2	4,708	0,44	2-Furanometanol	C ₅ H ₆ O ₂			
21	23,435	0,92	2-Propanona, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	Aldeído fenólico	0,92	1
3	5,861	0,17	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	C ₆ H ₈ O	Cetona	0,43	2
7	9,335	0,26	2-Ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil-	C ₇ H ₁₀ O			
4	7,266	1,15	Ácido propanóico, etenil éster	C ₅ H ₁₀ O ₂	Éster	1,15	1
20	23,174	0,61	Benzeno, 1,2,3-trimetoxi-5-metil-	C ₁₀ H ₁₃ O ₃	Éter	2,56	2
18	21,135	1,95	1,2,3-Trimetoxibenzeno	C ₉ H ₁₂ O ₃			

5	7,715	68,63	Fenol	C ₆ H ₆ O			
8	9,872	0,60	Fenol, 2-metil-	C ₇ H ₈ O			
10	10,48	0,49	Fenol, 3-metil-	C ₇ H ₈ O			
11	10,815	7,26	Fenol, 2-metoxi-	C ₇ H ₈ O ₂	Fenol	86,90	11
12	13,577	0,27	Creosol	C ₈ H ₁₀ O ₂			
13	13,964	0,84	Fenol, 2-metoxi-4-metil-	C ₈ H ₁₀ O ₂			
14	14,465	1,18	Catecol	C ₆ H ₆ O ₂			
15	16,111	0,35	1,2-Benzenodiol, 3-metoxi-	C ₇ H ₈ O ₃			
16	16,45	1,79	Fenol, 4-etil-2-metoxi-	C ₉ H ₁₂ O ₂			
17	18,526	5,48	Fenol, 2,6-dimetoxi-	C ₈ H ₁₀ O ₃			
6	8,383	1,13	Pentano, 3-bromo-	C ₅ H ₁₁ Br	Halogenidreto	1,13	1
19	22,012	0,37	3-Hidroxibenzidrazida	C ₇ H ₈ N ₂ O ₂	Nitrogenado	0,37	1

Fonte: (AUTOR, 2019)

Tabela 28 - Classe de compostos tentativamente indetificados por GC/qMS no extrato pirolenhoso do endocarpo da macaúba (EP-MA).

Picos	T _R	Area	Composto	Fórmula molecular	Grupo químico	Soma de área	Nº de Picos
1	6,822	1,624856325	Ácido hexanóico, éster metílico	C ₇ H ₁₄ O		4,027316387	5
2	8,268	1,32705298	Ácido fórmico, éster hexílico	C ₇ H ₁₄ O ₂			

18	16,097	0,03555444	Ácido 2-butenóico, éster 3-metil-, 3-metil-2-butenílico	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Ac. Carboxílico		
27	24,538	0,928249755	Ácido benzóico, 4-hidroxi-3-metoxi, éster metílico	C ₉ H ₁₀ O ₄			
29	26,683	0,111602888	Ácido 2-propenóico, éster 1,6-hexanodifílico	C ₁₂ H ₁₈ O ₄			
8	10,828	0,888796949	Benzenometanol	C ₇ H ₈ O		1,427745245	4
11	12,908	0,279417899	Álcool feniletílico	C ₈ H ₁₀ O	Álcool		
14	14,775	0,138634154	2-Nonenal, (E) -	C ₉ H ₁₆ O			
15	15,043	0,120896244	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O			
30	30,46	0,315200191	Benzaldeído, 2,4-dihidroxi, O-metiloxima	C ₈ H ₉ NO ₃	Aldeído	0,315200191	1
4	9,28	0,326804664	Cicloheptanona	C ₇ H ₁₂ O		9,022474848	7
5	10,03	1,552921516	3-metilciclopentano-1,2-diona	C ₆ H ₈ O ₂			
6	10,248	0,595363399	Ciclo-hexeno, 4-metileno-1- (1-metiletil) -	C ₁₀ H ₁₆	Cetona		
7	10,445	0,381583916	2-Ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil-	C ₇ H ₁₀ O			
16	15,153	5,651186399	2-ciclohexen-1-ona, 4- (1-metiletil) -	C ₉ H ₁₄ O			
17	15,718	0,361298745	Acetilacetona	C ₅ H ₈ O ₂			
19	16,238	0,153316209	7-oxabicyclo [4.1.0] heptan-2-ona, 6-metil-3- (1-metiletil) -	C ₁₀ H ₁₆ O ₂			
3	8,607	65,76187582	fenol	C ₆ H ₆ O		85,20726333	13

9	11,482	1,265305212	Fenol, 3-metil-	C ₇ H ₈ O	
10	11,953	5,873596836	Fenol, 2-metoxi	C ₇ H ₈ O ₂	
12	13,465	0,07229417	Fenol, 4-etil-	C ₈ H ₁₀ O	
13	13,8	0,330751631	Fenol, 2,6-dimetil-	C ₈ H ₁₀ O	
20	17,178	1,445465431	1,2-Benzenodiol, 3-metoxi	C ₇ H ₈ O ₃	
21	17,745	1,069633006	Fenol, 4-etil-2-metoxi-	C ₉ H ₁₂ O ₂	
22	18,003	0,169409121	1,2-Benzenodiol, 4-metil-	C ₇ H ₈ O ₂	Fenol
23	19,795	6,595848688	2,4-Dimetoxifenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	
24	20,335	0,087909363	Fenol, 2-metoxi-4-propil-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	
25	22,447	2,024605839	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno	C ₉ H ₁₂ O ₃	
26	22,697	0,33168048	Metilparabeno	C ₈ H ₈ O ₃	
28	24,705	0,178887732	2-propanona, 1- (4-hidroxi-3-metoxifenil) -	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	

Tabela 29 - Classe de compostos tentativamente indetificados por GC/qMS no extrato pirolenhoso do endocarpo de ouricuri (EP-OU).

Picos	T _R	Área	Composto	Fórmula molecular	Grupo químico	% Soma de áreas	Nº de picos
28	24,214	0,22	Ácido dodecanóico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Ác. Carboxílico	5,40	2
23	21,077	5,19	1,2,3-Trimetoxibenzeno	C ₉ H ₁₂ O ₃			
16	15,514	0,63	1,3-Propanodiol, 2-etil-2-(hidroximetil)-	C ₆ H ₁₄ O ₃	Álcool	0,63	1
1	4,301	7,67	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	Aldeído	9,39	2
2	4,698	1,72	2-Furanomethanol	C ₅ H ₆ O ₂			
27	23,399	1,60	2-Propanona, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	Aldeído fenólico	1,60	1

3	5,814	0,30	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	C ₆ H ₈ O			
4	5,993	1,37	2(5H)-Furanona	C ₄ H ₄ O ₂			
6	8,953	1,63	3-Metilciclopentana-1,2-diona	C ₆ H ₈ O ₂	Cetona	3,71	4
7	9,295	0,41	2-Ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil-	C ₇ H ₁₀ O			
9	9,903	0,92	Benzeno, propoxi-	C ₉ H ₁₂ O		2,65	2
26	23,14	1,73	Benzeno, 1,2,3-trimetoxi-5-metil-	C ₁₀ H ₁₃ O ₃	Éter		
5	7,677	38,15	Fenol	C ₆ H ₆ O			
8	9,85	0,56	Fenol, 2-metil-	C ₇ H ₈ O			
10	10,492	0,35	p-Cresol	C ₇ H ₈ O			
11	10,806	10,71	Fenol, 2-metoxi-	C ₇ H ₈ O ₂			
12	12,795	0,24	Fenol, 2,5-dimetil-	C ₈ H ₁₀ O			
13	13,531	1,26	Fenol, 2,3-dimetil-	C ₈ H ₁₀ O			
14	13,924	4,99	Creosol	C ₈ H ₁₀ O ₂			
15	14,397	2,53	Catecol	C ₆ H ₆ O ₂	Fenol	76,28	15
17	16,064	1,98	1,2-Benzenediol, 3-metoxi-	C ₇ H ₈ O ₃			
18	16,421	4,23	Fenol, 4-etil-2-metoxi-	C ₉ H ₁₂ O ₂			
19	17,551	0,32	2-Metoxi-4-vinilfenol	C ₉ H ₁₀ O ₂			
20	18,488	8,69	Fenol, 2,6-dimetoxi-	C ₈ H ₁₀ O ₃			
21	18,92	1,25	Fenol, 2-metoxi-4-propil-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂			
22	20,125	0,37	Vanilina	C ₈ H ₈ O ₃			
25	22,379	0,66	Apocinina	C ₉ H ₁₀ O ₃			
24	21,877	0,33	Ácido benzóico, 4-hidroxi-, hidrazida	C ₇ H ₈ N ₂ O ₂	Orgânico nitrogenado	0,33	1

Fonte: (AUTOR, 2019).

Tabela 30 - Classe de compostos tentativamente indetificados por GC/qMS no extrato pirolenhoso do eucalipto (EP-EU).

Picos	T _R	Área	Composto	Fórmula molecular	Grupo químico	Soma de área	Nº de Picos
4	8,258	0,2254607	Ácido fórmico, éster hexílico	C ₇ H ₁₄ O ₂		5,557502189	4
17	16,078	0,4464231	Ácido 2-butenóico, éster 3-metil-, 3-metil-2-butenílico	C ₁₀ H ₁₆ O ₂			
26	24,542	4,400952	Ácido benzóico, 4-hidroxi-3-metoxi, éster metílico	C ₉ H ₁₀ O ₄	Ac. Carboxílico		
29	26,693	0,4846664	Ácido 2-propenóico, éster 1,6-hexanodifílico	C ₁₂ H ₁₈ O ₄			
14	15,06	0,2903845	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O		0,949170403	2
18	16,215	0,6587859	7-oxabicyclo [4.1.0] heptan-2-ona, 6-metil-3- (1-metiletil) -	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Alcool		
1	4,927	0,8800731	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂		3,105135692	2
2	5,14	2,2250626	3-furaldeído	C ₅ H ₄ O ₂	Aldeído		
3	6,828	4,9520369	2 (5H) –Furanona	C ₄ H ₄ O ₂		21,83272808	7
5	8,318	0,9412026	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	C ₆ H ₈ O			
7	10,023	10,725485	3-metilciclopentano-1,2-diona	C ₆ H ₈ O ₂			
8	10,272	0,2206412	Ciclo-hexeno, 4-metileno-1- (1-metiletil) -	C ₁₀ H ₁₆			
11	12,88	2,2007872	2-Ciclopenten-1-ona, 3-etil-2-hidroxi	C ₇ H ₁₀ O ₂	Cetona		
16	15,712	2,0096025	Acetilacetona	C ₅ H ₈ O ₂			
27	24,713	0,7829724	2-propanona, 1- (4-hidroxi-3-metoxifenil) -	C ₁₀ H ₁₂ O ₃			
13	14,803	0,3430544	Benzeno, 1,4-dimetoxi-	C ₈ H ₁₀ O ₂	Éter	0,8394093	2

19	16,77	0,4963549	Álcool 3-metoxibenzílico	C ₈ H ₁₀ O ₂	Éter		
6	8,652	0,8371003	Fenol	C ₆ H ₆ O		67,71605433	15
9	10,868	0,1369098	Fenol, 2-metil-	C ₇ H ₈ O			
10	11,977	13,872955	Fenol, 2-metoxi	C ₇ H ₈ O ₂			
12	14,45	0,3297823	Fenol 2,3-dimetil-	C ₈ H ₁₀ O			
15	15,182	6,672854	Creosol	C ₈ H ₁₀ O ₂			
20	17,202	2,5082036	1,2-Benzenodiol, 3-metoxi	C ₇ H ₈ O ₃			
21	17,743	2,5469543	Fenol, 4-etil-2-metoxi-	C ₉ H ₁₂ O ₂	Fenol		
22	17,932	0,3554091	1,2-Benzenodiol, 4-metil-	C ₇ H ₈ O ₂			
23	19,793	25,740693	Fenol, 2,6-dimetoxi-	C ₈ H ₁₀ O ₃			
24	22,447	10,216612	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno	C ₉ H ₁₂ O ₃			
25	22,672	0,4678194	Metilparabeno	C ₈ H ₈ O ₃			
28	26,51	0,7609194	Fenol, 2,6-dimetoxi-4- (2-propenil) -	C ₁₁ H ₁₄ O ₃			
30	27,958	0,4555678	Benzaldeído, 4-hidroxi-3,5-dimetoxi-	C ₉ H ₁₀ O ₄			
31	29,665	0,5773244	2-metoxi-5-nitrofenol, acetato	C ₉ H ₉ NO ₅			
32	30,455	2,2369503	Benzaldeído, 2,4-di-hidroxi, O-metiloxima	C ₈ H ₉ NO ₃			

Fonte: (AUTOR, 2019).

Tabela 31 - Classe de compostos tentativamente indetificados por GC/qMS no extrato pirolenhoso da semente de açaí (EP-SA).

Picos	T _R	Área	Composto	Fórmula molecular	Grupo químico	% Soma de áreas	Nº de picos
20	32,227	0,38	Ácido hexadecanóico, éster metílico	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Ác. Carboxílico	2,05	3

21	35,61	1,14	Ácido 11,14-eicosadienoico, éster metílico	$C_{19}H_{34}O_2$			
11	13,41	0,53	Ácido benzóico	$C_7H_6O_2$			
1	4,706	9,98	2-Furanometanol	$C_5H_6O_2$			
3	7,239	12,8	2-Furancarboxaldeído, 5-metil-Fenol	$C_6H_6O_2$	Aldeído	31,56	3
14	15,164	8,78	5-hidroximetilfurfural	$C_6H_6O_3$			
2	5,968	5,01	2-oxepanona, 7-metil-				
5	8,956	3,77	3-metilciclopentano-1,2-diona	$C_6H_8O_2$	Cetona	9,91	3
6	9,306	1,13	2-Ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil-	$C_7H_{10}O$			
22	36,209	0,11	Estearato de metila	$C_{19}H_{38}O_2$			
12	13,847	4,71	1,4: 3,6-Dianidro-a-d-glucopirranose	$C_6H_8O_4$	Éter	4,82	2
4	7,722	25,88	Fenol	C_6H_6O			
7	9,899	2,52	p-Cresol	C_7H_8O			
8	10,645	2,52	Fenol, 3-metil-	C_7H_8O			
9	10,849	3,74	Fenol, 2-metoxi-	$C_7H_8O_2$			
10	11,64	3,7	Maltol	$C_6H_6O_3$	Fenol	51,15	10
13	14,322	7,1	Catecol	$C_6H_6O_2$			
15	16,013	0,67	1,2-Benzenodiol, 3-metoxi-	$C_7H_8O_3$			
16	16,431	1,01	Fenol, 4-etil-2-metoxi-	$C_9H_{12}O_2$			

17	17,39	1,96	1,2-Benzenodiol, 4-metil-	$C_7H_8O_2$				
18	18,593	2,05	Fenol, 2,6-dimetoxi-	$C_8H_{10}O_3$				
19	20,276	0,51	1,6-Anidro-2,3-O- isopropilideno-beta-D- manopiranosose	$C_9H_{14}O_5$	Cetona e álcool	0,51	1	

Fonte: (AUTOR, 2019).