

LAWRENCE PIRES DE OLIVEIRA

**EFEITO DA TEMPERATURA DOS GASES DE PIRÓLISE E DO TEMPO DE
ARMAZENAMENTO NA QUALIDADE DO EXTRATO PIROLENHOSO DE
EUCALIPTO**

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

Orientador: Eduardo Vinícius Vieira Varejão

Coorientadoras: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro
Iara Fontes Demuner

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

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

T

O48e
2024

Oliveira, Lawrence Pires de, 1994-
Efeito da temperatura dos gases de pirólise e do tempo de armazenamento na qualidade do extrato pirolenhoso de eucalipto / Lawrence Pires de Oliveira. – Viçosa, MG, 2024.
1 dissertação eletrônica (111 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Eduardo Vinícius Vieira Varejão.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, 2024.

Referências bibliográficas: f. 86-108.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.510>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Carvão vegetal. 2. Pesticidas naturais. 3. Biorrefinarias.
4. Carbonização. I. Varejão, Eduardo Vinícius Vieira, 1976-.
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Química de Minas Gerais.
III. Título.

CDD 22. ed. 662.74

Bibliotecário(a) responsável: Alice Regina Pinto Pires CRB-6/2523


LAWRENCE PIRES DE OLIVEIRA

**EFEITO DA TEMPERATURA DOS GASES DE PIRÓLISE E DO TEMPO DE
ARMAZENAMENTO NA QUALIDADE DO EXTRATO PIROLENHOSO DE
EUCALIPTO**


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

APROVADA: 04 de julho de 2024.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente
 **LAWRENCE PIRES DE OLIVEIRA**
Data: 26/08/2024 11:05:43-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Lawrence Pires de Oliveira
(Autor)

Documento assinado digitalmente
 **EDUARDO VINÍCIUS VIEIRA VAREJÃO**
Data: 26/08/2024 10:58:36-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Eduardo Vinícius Vieira Varejão
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha existência, saúde, família, orientação e oportunidades concedidas a mim até o presente momento.

Aos meus pais Avelino de Fátima de Oliveira e Elizete do Rosário Pires de Oliveira, a minha irmã Laiza Pires de Oliveira e meu padrasto Gilmar pelo amor incondicional, apoio e conselhos durante a minha vida.

Aos meus parentes e amigos, pela convivência e amizade.

Aos meus orientadores professores Eduardo Varejão, Cassia Carneiro (Cassinha) e Iara Demuner por todo o apoio, amizade e ensinamentos.

Aos meus amigos (professores, funcionários e estudantes) do Laboratório de Painéis e Energia da Madeira do Departamento de Engenharia Florestal pelo suporte, amizade e apoio, em especial ao Sálvio (Moiado), Fernanda, Edna, Francisco Bizerra (Chico), Éder, Braulio, Leila e Wellington.

À professora Ana Márcia e aos técnicos Gustavo e Verônica do Laboratório de Celulose e Papel, do Departamento de Engenharia Florestal; ao professor Márcio José e aos técnicos Jodieh e Ricardo do Departamento de Química; às professoras Jane, Taila e Edimar e aos técnicos Victor Hugo e Márcia, do Departamento de Tecnologia de Alimentos; ao professor Márcio Arêdes e aos técnicos Dilson e Maurício, do Departamento de Engenharia Agrícola; ao professor Edenio e ao técnico José Flávio, do Departamento de Zootecnia, pelo suporte técnico e disposição de estrutura e equipamentos para análises e ao Gustavo por ajudar na análise estatística.

Aos membros da banca por aceitar o convite e poder colaborar com o meu trabalho.

À Capes, CNPq, FAPEMIG e EMBRAPPII Fibras Florestais pelo apoio financeiro.

RESUMO

OLIVEIRA, Lawrence Pires de, Universidade Federal de Viçosa, julho de 2024. **Efeito da temperatura dos gases de pirólise e do tempo de armazenamento na qualidade do extrato pirolenhoso de eucalipto.** Orientador: Eduardo Vinícius Vieira Varejão. Coorientadoras: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro, Iara Fontes Demuner

Além de mitigar a liberação de gases poluentes para a atmosfera, a recuperação do extrato pirolenhoso permite agregar valor à cadeia produtiva do carvão vegetal. No entanto, os principais estudos acerca da sua obtenção têm sido em escala laboratorial, tendo como resultado principal o rendimento, mas com poucas informações inerentes à sua qualidade. Pesquisas que avaliam a qualidade do extrato pirolenhoso ao longo do seu tempo de estocagem, bem como as faixas de temperaturas de coleta em fornos de alvenaria, ainda são escassas. O objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade do extrato pirolenhoso de eucalipto, em diferentes faixas de temperatura de pirólise (65 a 85°C, 85 a 150°C e acima de 150°C), em função do tempo de armazenamento. Foi utilizada madeira de um clone comercial de *Eucalyptus urophylla*. A madeira foi caracterizada quanto a densidade básica e composição química estrutural, imediata e elementar. O extrato pirolenhoso bruto foi obtido a partir da pirólise da madeira em um forno piloto de alvenaria, similar ao Sistema Forno-Fornalha do Projeto Siderurgia Sustentável, adaptado, por meio da condensação dos gases do processo de carbonização. Após a recuperação dos gases condensáveis, o extrato pirolenhoso bruto foi armazenado. O monitoramento foi realizado avaliando-se mensalmente as propriedades físico-químicas do extrato pirolenhoso durante 7 meses. Obteve-se maior rendimento em extrato pirolenhoso (5,58%) na fase de coleta 2 (80-150°C). Quanto maior a temperatura de coleta, maior foi o teor de massa seca e de sólidos solúveis do extrato pirolenhoso. Extratos pirolenhosos obtidos em temperaturas maiores apresentaram coloração vermelha mais intensa e maior teor de compostos fenólicos totais que os extratos pirolenhosos obtidos em baixa temperatura. Estes, por outro lado, apresentaram coloração amarela mais intensa e maior acidez. Houve deposição de alcatrão insolúvel nas paredes e fundos dos frascos até os 210 dias avaliados. O teor de fenólicos totais e a condutividade elétrica, de modo geral, estabilizaram após 60 e 90 dias de avaliação, respectivamente. Os extratos pirolenhosos, independente da fase de coleta, têm potencial para serem utilizados para diferentes fins, conforme sua composição química.

Palavras-chave: Biorrefinarias; carbonização; carvão vegetal, pesticidas naturais

ABSTRACT

OLIVEIRA, Lawrence Pires de, Universidade Federal de Viçosa, July, 2024. **Effect of gas pyrolysis temperature and storage time on the quality of eucalyptus pyroligneous extract.** Advisor: Eduardo Vinícius Vieira Varejão. Co-advisors: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro, Iara Fontes Demuner

In addition to mitigating the release of polluting gases into the atmosphere, the recovery of the pyroligneous extract allows adding value to the charcoal production chain. However, the main studies on its production have been on a laboratory scale, with the main result being yield, but with little information on its quality. Research that evaluates the quality of the pyroligneous extract throughout its storage time, as well as the collection temperature ranges in masonry kilns, is still scarce. The objective of this work was to evaluate the quality of eucalyptus pyroligneous extract, in different pyrolysis temperature ranges (65 to 85°C, 85 to 150°C and above 150°C), as a function of storage time. Wood from a commercial clone of *Eucalyptus urophylla* was used. The wood was characterized according to basic density, proximate analysis, structural and elemental chemical composition. The crude pyroligneous extract was obtained from the pyrolysis of wood in a masonry pilot kiln, similar to the Kiln-Furnace System of the Siderurgia Sustentável Project, adapted, through the condensation of gases from the carbonization process. After recovery of condensable gases, the crude pyroligneous extract was stored. Monitoring was carried out by monthly evaluating the physical-chemical properties of the pyroligneous extract for 7 months. The highest yield of pyroligneous extract (5.58%) was obtained in collection phase 2 (80-150°C). The higher the collection temperature, the higher the dry mass and soluble solids content of the pyroligneous extract. Pyroligneous extracts obtained at higher temperatures showed a more intense red color and a higher content of total phenolic compounds than pyroligneous extracts obtained at low temperatures. These, on the other hand, had a more intense yellow color and greater acidity. There was deposition of insoluble tar on the walls and bottoms of the storage bottles up to the 210 days evaluated. The total phenolic content and electrical conductivity generally stabilized after 60 and 90 days of evaluation, respectively. Pyroligneous extracts, regardless of the collection phase, have the potential to be used for different purposes, depending on their chemical composition.

Keywords: biorefineries; carbonization, charcoal, natural pesticides

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	11
2.1. Geral	11
2.2. Específicos.....	11
3. REVISÃO DE LITERATURA	12
3.1. Fontes de biomassa.....	12
3.2. Madeira de <i>Eucalyptus</i>	13
3.3. Carbonização	15
3.4. Extrato pirolenhoso	16
3.3.1. Obtenção e rendimento do extrato pirolenhoso.....	16
3.3.2. Composição química do extrato pirolenhoso por CG-EM	18
3.3.3. Propriedades do extrato pirolenhoso	20
3.3.4. Aplicações do extrato pirolenhoso	28
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	33
4.1. Material.....	33
4.2. Organograma da metodologia	33
4.3. Caracterização da madeira.....	34
4.4. Carbonização e obtenção do extrato pirolenhoso	35
4.5. Caracterização do carvão vegetal	38
4.6. Caracterização do extrato pirolenhoso	38
4.6.1. Amostragem	38
4.6.2. Composição química por CG-EM	40
4.6.3. Propriedades físico-químicas do extrato pirolenhoso.....	40
4.6.4. Delineamento experimental.....	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1. Caracterização da madeira.....	43

5.2.	Resultados da carbonização	46
5.2.1.	Curva de carbonização da madeira	46
5.2.2.	Perfil térmico do sistema de coleta dos gases	49
5.2.3.	Rendimento em produtos	50
5.3.	Caracterização do carvão vegetal	52
5.4.	Propriedades do extrato pirolenhoso	54
5.4.1.	Composição química (CG-EM).....	54
5.4.2.	Fenólicos totais	60
5.4.3.	Índice de acidez e pH.....	62
5.4.4.	Teor de sólidos	67
5.4.5.	Aspectos visuais	71
5.4.6.	Parâmetros de cor	75
5.4.7.	Condutividade elétrica	81
6.	CONCLUSÃO.....	84
7.	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
8.	REFERÊNCIAS	86
9.	APÊNDICE	109
	Apêndice A – Curvas padrões para determinação do teor de Compostos Fenólicos Totais pelo método de Folin-Ciocalteu	109
	Apêndice B – Matriz de correlação das propriedades físico-químicas	110
	Apêndice C – Cromatogramas obtidos por CG-EM.....	111

1. INTRODUÇÃO

Significativa parcela de produtos energéticos e insumos para indústria química é oriunda da refinaria de combustíveis fósseis. Esses são provenientes de fontes não renováveis em vias de escassez, cujo processamento gera resíduos poluentes ao meio ambiente e que estão diretamente relacionados às mudanças climáticas (CHERUBINI, 2010; WĄDRZYK et al., 2021). A utilização dos combustíveis fósseis no total de energia consumida mundialmente, considerando o uso final, representa 82%. Além disso, a demanda mundial por energia é crescente, podendo aumentar em 31% de 2022 até 2050 (EIA, 2023).

Diante desse cenário, a biomassa é uma importante alternativa, fonte renovável de produtos energéticos e de biomateriais (SRIVASTAVA et al., 2021). Plantações florestais auxiliam na redução do efeito estufa ao consumir o carbono presente na atmosfera, durante o processo de fotossíntese (ZHANG, H. et al., 2012). Nesse contexto, a biomassa florestal se destaca como fonte primária de energia renovável, na forma de madeira, carvão vegetal briquetes/pellets e outros produtos energéticos derivados de diferentes conversões termoquímicas e biológicas (BRAND, 2010). Além disso, o seu processamento, em um cenário de biorrefinaria, visando o máximo aproveitamento dos produtos sólidos, líquidos e gasosos gerados, tende a agregar valor aos processos de conversão (BHOWMICK et al., 2018).

O Brasil é o maior produtor de carvão vegetal para fins industriais, sendo responsável por 13% da produção mundial. No ano de 2022, a produção brasileira atingiu 7,6 milhões de toneladas (FAO, 2024). No entanto, a maior parte dos gases gerados nos processos produtivos de produção de carvão vegetal foram liberados para a atmosfera. Com a crescente preocupação ambiental, mecanismos para minimizar o lançamento dos gases resultantes da carbonização são necessários, dentre eles tem-se a recuperação e comercialização do gás condensável, no entanto esse é ainda um dos principais desafios do setor de carvão vegetal (ALMEIDA et al., 2019a).

O extrato pirolenhoso, fração aquosa do gás condensável, é uma mistura de compostos ácidos, fenóis, cetonas, aldeídos e álcoois (HOU et al., 2018; LU, X. et al., 2019). A aplicação do extrato pirolenhoso em culturas agrícolas tem sido investigada por diferentes pesquisadores, que tem como objetivo a busca por agroquímicos de origem natural (CAMPOS et al., 2007).

O extrato pirolenhoso pode ser utilizado como substituinte a tradicionais herbicidas de origem sintética (LIU, Xinyou et al., 2021). A aplicação foliar do extrato pirolenhoso melhora o aspecto das folhas das plantas, além de promover o aumento do teor de clorofila, o que favorece a fotossíntese e a produção de açúcares e aminoácidos (GREWAL et al., 2018). De

acordo com a Normativa nº 61 do Ministério da Agricultura, o extrato pirolenhoso é um dos produtos que podem ser utilizados como acidificante e estabilizante em fertilizantes (BRASIL, 2020).

O conhecimento da variedade de benefícios para aplicações agrícolas, associada às práticas de agricultura biológica e menor uso de fertilizantes e pesticidas sintéticos, pode proporcionar oportunidades lucrativas para produtores de extrato pirolenhoso. O mercado mundial de extrato pirolenhoso foi avaliado em US\$ 5,15 milhões em 2021, com previsão de crescimento de 7,3% de 2022 a 2030. O mercado global foi estudado na América do Norte, Europa, região Ásia-Pacífico e LAMEA (Latin America, Middle East and Africa). O maior contribuinte de receita é a região Ásia-Pacífico, com crescimento a um CAGR (Compound Annual Growth Rate) de 7,9% durante o período de previsão (STRAITS RESEARCH, 2024).

A natureza química do extrato pirolenhoso depende fortemente da espécie vegetal e das condições do processo de pirólise, podendo gerar extratos pirolenhosos com propriedades amplamente distintas e com diferentes atividades agroquímicas (MEDEIROS et al., 2020; GREWAL et al., 2018). Com a recuperação dos gases condensáveis da pirólise para obtenção do extrato pirolenhoso, coleta-se também outros compostos, principalmente o alcatrão insolúvel. O alcatrão insolúvel precisa ser separado do extrato, sendo o método por decantação mais utilizado em relação à destilação, devido ao seu menor custo.

Na composição do alcatrão, pode estar presente os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), os quais são considerados cancerígenos. Para controle de qualidade dos extratos pirolenhosos, deve-se avaliar as propriedades físico-químicas, sendo as principais a cor, o odor, o pH e a densidade (CAMPOS et al. 2018). Assim, geralmente, após a coleta, o extrato pirolenhoso é armazenado para depois ser utilizado ou comercializado. Além da decantação do alcatrão, acontecem reações de polimerização no extrato pirolenhoso, sendo necessário o seu repouso para estabilização de suas propriedades químicas (CAMPOS et al., 2007).

Diferentes tempos de repouso do extrato pirolenhoso bruto já foram relatados, como por exemplo 6 meses (THEAPPARAT et al., 2015), 40 dias (HOU et al. 2018) e 3 meses (HU, S. et al. 2022). No entanto, pouco se sabe sobre o comportamento dos principais parâmetros de qualidade e da composição química ao longo do tempo de armazenamento.

Estudos recentes foram realizados em escala laboratorial na tentativa de explicar o efeito da temperatura de pirólise na composição e nos parâmetros de qualidade do extrato pirolenhoso (HOU et al., 2018; QIN et al., 2020; ZHAI et al. 2015; CHENG et al. 2021; LU, X. et al. 2019). No entanto, carece-se de estudos sobre a produção de extrato pirolenhosos em fornos de

alvenaria, que são os mais utilizados para produção de carvão vegetal no Brasil. O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar o efeito da temperatura dos gases de pirólise e do tempo de armazenamento nas propriedades físicas e químicas dos extratos pirolenhosos.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Obter os parâmetros de qualidade do extrato pirolenhoso obtido por pirólise lenta da madeira de eucalipto em diferentes faixas de temperatura dos gases de pirólise e avaliar a sua estabilidade quanto ao armazenamento.

2.2. Específicos

- Caracterizar a madeira de um híbrido espontâneo de *Eucalyptus urophylla* quanto às suas propriedades físicas e químicas;
- Obter extratos pirolenhosos da madeira de um híbrido espontâneo de *Eucalyptus urophylla*, em faixas distintas de temperatura dos gases de carbonização;
- Obter o rendimento e os índices de qualidade dos extratos pirolenhosos em função da temperatura dos gases de pirólise e tempo de armazenamento;
- Obter correlação entre a cor, a condutividade elétrica e os índices de qualidade dos extratos obtidos em diferentes temperaturas de coleta na chaminé do forno de carbonização.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Fontes de biomassa

Com a busca por fontes renováveis de energia, a biomassa se apresenta como a fonte de carbono mais ampla e sustentável do planeta, o qual é essencial para a produção de bioenergia, bioprodutos e diversos insumos para a indústria química (SARAVANAN et al., 2022). Na matriz elétrica brasileira, a participação da biomassa ocupou 8% em 2021, de acordo com dados do Balanço Energético Nacional (EPE, 2024). Por sua vez, a biomassa vegetal constituída pela madeira é historicamente utilizada para geração de energia na forma de carvão vegetal e no consumo direto de lenha para a produção de calor e energia (VITAL et al., 2013). Além da fração sólida, coleta-se também a fração líquida, composta pelo alcatrão insolúvel e pelo extrato pirolenhoso (BRAND, 2010).

Diversas são as fontes de biomassa vegetal utilizadas na geração do extrato pirolenhoso. A sua obtenção a partir de galhos de árvore de diferentes culturas (WEI et al., 2010; HOU et al., 2018; CHENG et al., 2022) possibilita agregar valor à resíduos agrícolas, acentuando o valor econômico desses cultivares. Resíduos de cascas de noz (MA et al., 2011), cana-de-açúcar (FERREIRA et al., 2013), planta de abacaxi (MATHEW et al., 2015a), fibra de dendê (ABAS et al., 2018), espiga de milho (ALADIN et al., 2018), caroço de pêssego (VALADÃO et al., 2019), casca de palmiste, (RABIU et al., 2021) e talos de algodão (CHENG et al., 2021a) já foram relatados como fonte de obtenção de extrato pirolenhoso. Nos EUA e na Europa, a biomassa é mais utilizada para a produção de bio-óleo, que tem maior valor de mercado, demanda e potencial de comercialização nestas regiões. Na Ásia e no Brasil, a maior parte dos trabalhos científicos sobre extrato pirolenhoso se deve à produção de carvão vegetal (MATHEW et al., 2015b).

Os extratos pirolenhosos obtidos pela carbonização de madeiras de diferentes espécies para utilização na produção de carvão vegetal têm sido investigados em vários estudos em escala laboratorial. Pimenta et al. (2018) estudaram o extrato de um híbrido de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* designado por GG100. De Souza Araújo et al. (2017) estudaram o extrato obtido por *Mimosa tenuiflora* e um híbrido de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*. Por sua vez, Marumoto et al. (2012) estudaram o extrato pirolenhoso de bambu.

3.2. Madeira de *Eucalyptus*

A madeira oriunda de florestas plantadas é o insumo principal na cadeia produtiva do carvão vegetal e as plantações de *Eucalyptus* correspondem a 76 % do total da área de florestas plantadas para fins comerciais no Brasil. Em relação a área plantada, 11% é destinada a produção de carvão vegetal (IBÁ, 2023).

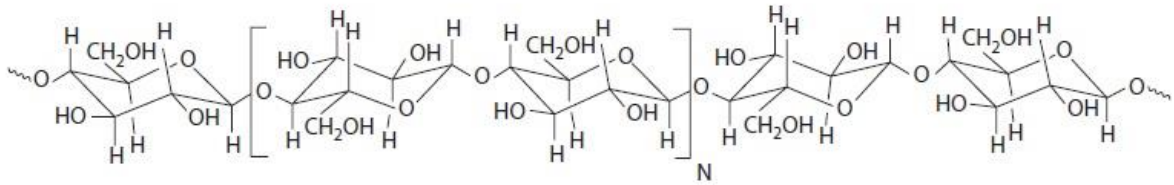
O *Eucalyptus* é um gênero da família Myrtaceae (SABER et al., 2023). A seleção de espécies de *Eucalyptus* para plantio tem como critério a sua adaptabilidade ao local e a qualidade da madeira (QUEIROZ et al., 2007). Dentre as espécies de eucalipto, o *Eucalyptus urophylla* é superior em resistência ao cancro, além do vigor híbrido típico do gênero (MURO-ABAD et al., 2001). No entanto, o emprego racional da madeira depende de sua constituição química, teor de umidade e densidade básica. Esses parâmetros de qualidade são influenciados pela idade, condições de crescimento e espécie, podendo ter variações até mesmo dentro da própria espécie (VITAL et al., 2013).

A biomassa vegetal é constituída principalmente por três polímeros: celulose, hemiceluloses e lignina, juntamente com quantidades menores de pectina, proteína, extrativos e cinzas. A proporção desses componentes tende a variar entre diferentes espécies de planta. As proporções entre vários constituintes dentro de uma única planta variam com a idade, estágio de crescimento e outras condições (BAJPAI, 2016).

Os teores de celulose, hemicelulose e lignina na biomassa em geral variam significativamente dependendo do tipo de biomassa. O teor de celulose pode atingir 40-60%, o teor de hemicelulose é de 15-30% e o teor de lignina é de aproximadamente 10-25% (WANG, S. et al., 2017). No entanto, na composição química da madeira de folhosas, o teor de lignina se encontra na faixa de 18 a 35% (ROWELL et al., 2013). Por sua vez, o teor de extrativos habitualmente é inferior a 10%, mas pode atingir até 40% da massa seca de madeira. Adicionalmente, a fração inorgânica, em baixa quantidade, raramente excede 1% da massa total de matéria seca (SJÖSTRÖM, 1993).

A celulose é um polímero de cadeia linear formada por unidades de β -D-anidroglicopiranosose ligados por ligações β -1,4-glicosídicas (SHEN et al., 2011). Ela é responsável por conferir rigidez a estrutura vegetal e sua estrutura espacial linear (Figura 1), é assegurada pelas ligações de hidrogênio (WASTOWSKI, 2018).

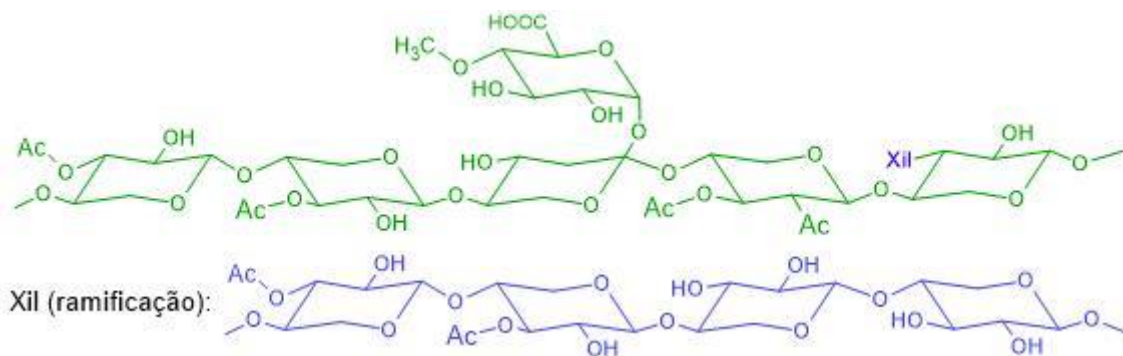
Figura 1. Estrutura química da celulose.



Fonte: Rowell et al. (2013)

As hemiceluloses são polissacarídeos presentes nas paredes das células vegetais que possuem cadeias β -(1 \rightarrow 4) ligadas com uma configuração equatorial. As hemiceluloses podem incluir em sua estrutura unidades de açúcares, como glicose, xilose, manose, galactose e arabinose, além de grupamentos acetil e de ácidos urônicos (Figura 2). O papel biológico mais importante das hemiceluloses é sua contribuição para o fortalecimento da parede celular pela interação com a celulose e, em algumas paredes, com a lignina (SCHELLER e ULVSKOV, 2010). A estrutura amorfa disponibiliza facilmente as hidroxilas para fazer interações com a água, conferindo-as inchamento, solubilidade e degradabilidade (WASTOWSKI, 2018).

Figura 2. Estrutura da O-acetil-4-ometilglicuronoxilana presente nas madeiras de folhosas.



Fonte: Colodette et al. (2015)

A lignina é um componente estrutural das paredes celulares, que tem como função reforçar as paredes celulares, facilitar o transporte de água e atua como uma barreira física a microrganismos (VANHOLME et al 2019). Os precursores primários da lignina são o álcool *trans*-*p*-cumarílico, o álcool *trans*-coniferílico, e o álcool *trans*-sinapílico, cujas estruturas estão representadas na Figura 3. Esses álcoois dão origem às respectivas unidades fenilpropanóides *p*-hidroxifenil (H), Guaiacil (G) e Siringil (S) (WASTOWSKI, 2018).

Figura 3. Álcoois precursores da Lignina.



Fonte: Wastowski (2018).

Ligninas com menores quantidades de grupos metoxilas em sua estrutura contribuem mais para a produção de carvão vegetal, visto que a ausência deles facilita a condensação das estruturas (SOARES, V. et al., 2014).

Os extrativos são constituintes não estruturais, de baixo peso molecular e que podem ser isoladas dos vegetais mediante a utilização de solventes orgânicos neutros ou água (SJÖSTRÖM, 1993). Incluem, entre outros, lipídios, compostos fenólicos, terpenóides, ácidos graxos, ácidos resínicos, ésteres esterílicos, esterol, ceras, entre outros (SHEBANI et al., 2008). Esses componentes conferem dureza à madeira, possuem funções de defesa, atuam como materiais de reserva e como hormônios vegetais (WASTOWSKI, 2018).

A fração inorgânica, quantificada como cinzas, é constituída por silicatos, sulfatos e oxalatos que apresentam como contraíons associados a diversos cátions metálicos como K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} e por elementos não metálicos como fósforo e enxofre (WERKELIN et al., 2010).

3.3. Carbonização

A produção de combustíveis e produtos químicos a partir da biomassa pode se dar por meio de rotas químicas, bioquímicas ou termoquímicas (FAHMY et al., 2020). Entre os processos termoquímicos, a pirólise é a decomposição térmica da matriz orgânica da biomassa em atmosferas não oxidantes, resultando carvão e produtos gasosos não condensáveis e condensáveis (KAN et al., 2016; DHYANI e BHASKAR, 2018).

O processo de carbonização consiste na pirólise lenta da biomassa em temperaturas que variam de 350 a 500°C, cujo objetivo principal é a produção de carvão vegetal. Em forno circular, com queimador central e capacidade volumétrica de 9 m³ de madeira, a carbonização dura em média 3 dias (CARNEIRO et al., 2013).

Na última década, foram desenvolvidas novas tecnologias visando aumentar o rendimento e a qualidade do carvão vegetal produzido em fornos de alvenaria. Nesses fornos, o controle da temperatura interna é feito por termopares inseridos em cilindros colocados nas laterais e na parte superior do forno. De acordo com a temperatura obtida, procede-se à abertura ou ao fechamento das entradas de ar de modo a garantir o controle da carbonização em função das faixas de degradação térmica da madeira, tendo como meta a temperatura final desejada (OLIVEIRA, A. et al., 2013; DAMÁSIO et al., 2015).

O aproveitamento dos gases da carbonização em fornos de alvenaria, além de contribuir para a melhoria da qualidade do ar, permite a agregação de valor a todo o processo produtivo. Contudo, desafios técnicos devem ser superados para a viabilização econômica do aproveitamento desses gases, seja na geração de calor, como também na obtenção de extrato pirolenhoso (PEREIRA, E. et al., 2022).

3.4.Extrato pirolenhoso

O líquido oriundo da condensação dos gases é composto por alcatrão insolúvel, alcatrão solúvel e extrato pirolenhoso. O alcatrão insolúvel é a fração escura dos gases condensáveis, separada por sedimentação. No entanto, após sedimentação do alcatrão insolúvel, o extrato pirolenhoso bruto ainda contém alcatrão solúvel que pode se precipitar e, conseqüentemente ser decantado de forma a se obter o extrato pirolenhoso puro (FAGERNÄS et al., 2012). O extrato pirolenhoso puro é o líquido aquoso ácido de cor castanho-avermelhado, obtido pela clarificação da fração condensada dos gases da carbonização (WEI et al., 2010).

O extrato pirolenhoso também é referido na literatura pelos seguintes nomes: licor pirolenhoso (HU, S. et al., 2022), líquido pirolenhoso (VALADÃO et al., 2019), ácido pirolenhoso (CHENG et al., 2021a), destilado de madeira (MISURI e MARRARI, 2021), vinagre de madeira (AGUIRRE et al., 2020), vinagre pirolítico (ZHENG et al., 2018), fumaça líquida (ALADIN et al., 2018).

3.3.1. Obtenção e rendimento do extrato pirolenhoso

Diferentes trabalhos avaliaram, em escala laboratorial, a qualidade do extrato pirolenhoso em função da temperatura (ZHAI et al. 2015; HOU et al., 2018; LU, X. et al., 2019; CHENG et al 2021a). Campos et al. (2007) sugeriram obter o extrato pirolenhoso puro através

de método que envolve a coleta do extrato pirolenhoso bruto em fornos de alvenaria, na faixa de temperatura de 80 a 150°C (temperatura da chaminé), seguidos de decantação durante 3 a 6 meses e filtração em carvão ativado. Soares et al. (2021) obtiveram o extrato pirolenhoso bruto de *Mimosa tenuiflora* e *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* e separaram o extrato por destilação a vácuo sob 1,0 mm Hg a 100°C.

Congelamento e descongelamento, seguido de repouso prolongado, foi o método utilizado por Xue et al., (2022). No entanto, estes autores não relataram o tempo necessário para a separação das fases. Além disso, devido ao custo com energia, esse método é interessante apenas para países com climas mais frios, sendo, portanto, a sedimentação por diferença de densidade preferível pela maioria das aplicações industriais (FRISING et al., 2006).

Fagnäs et al. (2012), após carbonizar madeira de bétula em retortas cilíndricas, separaram por decantação o extrato pirolenhoso do alcatrão insolúvel, após repouso por duas semanas. Após 3 meses, o alcatrão solúvel deixou de precipitar nas paredes e no fundo dos recipientes de vidro. De acordo com os autores, a separação do alcatrão solúvel reduziu a concentração HPAs no extrato pirolenhoso. Para o controle de qualidade do extrato pirolenhoso, Campos et al. (2018) sugerem que as quantidades de HPAs, considerados prejudiciais à saúde humana, estejam dentro dos limites considerados seguros (limite máximo seja de 0,34 mg/L para a soma de 4 HPAs e de 0,49 mg/L para a soma de 8 HPAs).

De acordo com o balanço de massa da carbonização de madeira do híbrido *Eucalyptus grandis* x *eucalyptus urophylla*, em forno relatado por Vilela et al. (2014), cerca de 33% da madeira é convertida em carvão vegetal, 25% em gases não condensáveis, 35% em extrato pirolenhoso bruto e 6 % em alcatrão insolúvel.

Avaliando a obtenção do líquido de pirólise de casca de pinhão em diferentes temperaturas finais de carbonização, Qin et al. (2020) observaram que os rendimentos em líquido aumentaram de 31% em massa a 300°C para 39% em peso a 500°C e, depois, diminuíram para 29% na temperatura de 700°C. O extrato pirolenhoso, que foi de 21 a 28% quando a temperatura foi de 300 para 700°C, foi a parte dominante do líquido, enquanto o rendimento de alcatrão insolúvel aumentou de 7% para 11% em peso. Cheng et al. (2021a), ao obterem extratos pirolenhosos de colmo de algodão em diferentes temperaturas, observaram aumento de 31 para 39% no rendimento de extrato pirolenhoso quando a temperatura final variou de 300 a 550°C, com incrementos de 50°C na temperatura final.

3.3.2. Composição química do extrato pirolenhoso por CG-EM

Mais de 200 compostos orgânicos já foram identificados em extratos pirolenhosos utilizando a técnica de Cromatografia a Gás acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM) (JINDO et al., 2022). A técnica de CG-EM é uma importante ferramenta para determinação e quantificação dos compostos orgânicos voláteis presentes nos líquidos de pirólise (KANAUJIA et al., 2014).

A composição dos compostos analisados depende fortemente do poder extrator do solvente utilizado na extração líquido-líquido (PIMENTA et al., 2018). Nesse estudo, os autores avaliaram a eficiência dos solventes diclorometano, éter dietílico e acetato de etila na extração dos compostos de pirólise de madeira de *Eucalyptus urophylla* × *Eucalyptus grandis*. Os resultados permitiram verificar que 65, 56 e 75 compostos foram extraídos por diclorometano, éter dietílico e acetato de etila, respectivamente. Além disso, em termos de extração exclusiva, apenas quatro compostos foram extraídos seletivamente por éter dietílico (4,3% dos 93 compostos identificados), em comparação com dez e 12 compostos extraídos exclusivamente com diclorometano e acetato de etila, respectivamente.

Na Tabela 1 encontram-se os principais grupos de compostos químicos identificados por CG-EM em extratos pirolenhosos, nos quais foram relatados os solventes utilizados na extração líquido-líquido de extratos pirolenhosos obtidos por pirólise lenta e separados por decantação.

Tabela 1. Área percentual dos grupos químicos em diferentes temperaturas.

classes químicas	Faixa de temperatura (°C)			
	230 - 370	25 - 500	25 - 500	25 - 650
Fenóis	32,68	69,5	39,33	29,64
Éteres alquilarílicos	7,9	9,33	não informado	6,57
Cetonas	14,97	7,76	11,73	15,56
Derivados de furanos e piranos	5,65	3,57	não informado	11,33
Derivados de açúcar	0,4	2,85	4,35	0,47
Ácidos orgânicos	30,78	2,67	26,46	20,79
Ésteres	0,97	1,81	não informado	2,26
Aldeídos	não informado	11,05	1,96	não informado
Álcoois	1,08	0,9	10,74	5,87
Compostos. nitrogenados	0,65	0,14	5,47	1,32
Fonte de biomassa	galhos de nogueira	planta de abacaxi	madeira de <i>Ulmus</i>	<i>Eucommia ulmoides</i> Oliver
Solvente extrator	éter dietílico	diclorometano	metanol	éter dietílico
Referência	Wei et al.,2010	Mathew et al.,2015a	Liu, Xinyou et al.,2021	Xue et al.,2022

Fonte: O autor

Ao obter o extrato pirolenhoso por pirólise lenta de resíduos de madeira de diferentes espécies, com temperatura da chaminé do forno entre 80 e 150°C, Theapparat et al. (2019) verificaram que, entre os compostos orgânicos, o ácido acético (23,22–25,46%) foi o componente dominante. Entre os compostos fenólicos, siringol (6,88-9,69%), fenol (2,97-5,88%), 4-metilsiringol (3,10-3,56%), guaiacol (2,36-3,55%) e 2-metoxi-4-metilfenol (1,08–1,28%) foram encontrados. Compostos carbonílicos, aromáticos heterocíclicos e compostos nitrogenados foram encontrados em menores quantidades.

De Souza Araújo et al. (2017) carbonizaram madeiras de *Eucalyptus urophylla* × *Eucalyptus grandis* e *Mimosa tenuiflora* em forno de laboratório, com taxa de aquecimento de 1,25 °C.min⁻¹ e temperatura final de 450°C. Os gases foram resfriados por troca de calor gás-água e os extratos pirolenhosos foram obtidos por condensação e posteriormente bidestilados a 105°C. Os destilados obtidos tiveram o pH ajustado para 5,0 e foram submetidos a extração líquido-líquido com acetato de etila antes das análises por GC-EM. Para o extrato pirolenhoso da madeira de *Eucalyptus urophylla* × *Eucalyptus grandis*, foram detectados 78 compostos, sendo que os que apresentaram maior área percentual no cromatograma foram guaiacol (16,4%), furfural (15,75%), siringol (8,52%), p-cresol (4,89%) e 5-metil-furfural (4,23%).

Os compostos carbonílicos e ácidos carboxílicos são os principais produtos da decomposição térmica das holoceluloses. Os fenóis monoméricos são formados pela quebra das ligações éter contidas nas cadeias principais da lignina (TRIPATHI et al., 2016). A proporção de siringóis e guaiacóis dependem da relação entre as unidades siringil e guaiacil da lignina da biomassa de origem (MONTAZERI et al., 2012; WU, Q. et al., 2015). Zhai et al. (2015) avaliaram a fração orgânica de extratos pirolenhosos de casca de noz, obtidos em diferentes faixas de temperatura (90 a 140; 140 a 190; 190 a 240; 240 a 290; 290 a 340; 340 a 440; e 440 a 480 °C). Os autores observaram que o teor de fenóis foram de 3,18 a 55,27% com o aumento da temperatura. O teor relativo de ácidos orgânicos aumentou de 22,44% (90 a 140°C) a 60,6% (140 a 190°C), e depois diminuiu para 19,24% (440 a 480), sendo o ácido acético o componente majoritário. As cetonas tiveram seus maiores percentuais relativos entre 290 e 440 °C (11,4 e 11,6%). O maior percentual de aldeídos foi entre 190 e 240°C (11,74%), sendo o furfural o componente majoritário (9,64%). Os derivados de açúcar foram gerados entre 240 e 440 °C.

3.3.3. Propriedades do extrato pirolenhoso

3.3.3.1. Teor de fenólicos totais

Os compostos fenólicos são substâncias que possuem um ou mais grupos hidroxila ligados a anel aromático (VERMERRIS et al., 2006). Devido à estrutura aromática associada a grupos hidroxila capazes de doar elétrons ou átomos de hidrogênio, os compostos fenólicos possuem importantes atividades biológicas. Eles podem atuar como antioxidante ao neutralizar radicais livres, além de possuir importante atividade antibacteriana contra patógenos importantes em saúde pública (LIMA et al., 2019).

A capacidade de deslocalização dos elétrons não ligantes do oxigênio com o sistema de elétrons π no anel benzênico faz com que o produto formado pela perda do átomo de hidrogênio da hidroxila, por reação com radicais, seja estabilizado por ressonância, o que explica a alta capacidade antioxidante dos compostos fenólicos. Devido a essas mesmas características, os compostos fenólicos podem ser oxidados a quinonas durante o armazenamento, causando a deterioração e escurecimento de frutos (CHEYNIER et al., 2013). O número de hidroxilas é determinante para a bioatividade dos compostos fenólicos (BORGES et al., 2013; LI, R. et al., 2017). Os 1,2-dihidroxibenzenos, por exemplo, são compostos fenólicos que atuam como antioxidantes em diversos sistemas biológicos, em vinhos, chás e outros tipos de alimentos (ROMERO et al., 2018).

Em um estudo realizado com bactérias *Campylobacter jejuni*, foi comprovado que compostos fenólicos como ácido *p*-cumárico, ácido sinápico, ácido caféico, ácido vanílico, ácido gálico e taxifolina atuam de forma sinérgica ao antibiótico ciprofloxacina. Foi demonstrado que estes compostos fenólicos aumentaram a permeabilidade da membrana citoplasmática e facilitaram o acúmulo dos antibióticos nas bactérias (OH e JEON, 2015). Ao interagir com a parte hidrofílica da membrana citoplasmática, os compostos fenólicos promovem a desestabilização da membrana tornando-a suscetível à entrada de compostos tóxicos. Além disso, os próprios compostos fenólicos podem reagir com os componentes celulares, após a sua inserção dentro da célula (BORGES et al., 2013).

Avaliando cinco tipos de extrato pirolenhoso provenientes de resíduos agrícolas e florestais, Li, Z. et al. (2019) identificaram os principais antioxidantes e verificaram que 2,6-dimetoxifenol (siringol) foi o composto fenólico com maior potencial antioxidante encontrado no extrato. Em experimentos de enraizamento com diferentes compostos fenólicos, foi

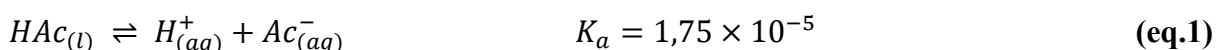
verificado que o catecol foi o constituinte fenólico com maior potencial para aumentar o comprimento da raiz de peônia arbórea (*Paeonia suffruticosa*) *in vitro* (SHANG et al., 2017).

Li et al. (2017) avaliaram a atividade antiviral e a composição química do extrato pirolenhoso de diferentes espécies de madeira e bambu. Os extratos utilizados foram obtidos quando a temperatura monitorada na saída dos gases estava entre 80 e 150°C. Os extratos obtidos foram então armazenados por 3 meses e a fração utilizada foi a intermediária, sendo a superior e a inferior descartadas. Posteriormente, os extratos pirolenhosos foram destilados e analisados por CG-EM, cujos resultados permitiram verificar o teor de fenóis variou de 1140,7 mg.L⁻¹ a 3322,6 mg.L⁻¹. Além disso, os autores verificaram que os compostos 3-metil-1,2-benzenediol, 3-metoxil-1,2-benzenediol, seguidos pelo 1,2-benzenediol, apresentaram as maiores atividades antiviral, com base na concentração inibitória média.

Manu e Sangsrichan (2009) avaliaram o extrato pirolenhoso de biomassa mista (madeira e bambu). O extrato pirolenhoso foi coletado de duas localidades diferentes na Tailândia, no ano 2008, e o teor de compostos fenólicos totais foi quantificado pelo Método de Folin Ciocauteu. Foram encontrados teores de 4.380 e 5.250 mg.L⁻¹ de fenólicos totais. Na Tailândia, os fornos de carbonização normalmente são feitos de tambores de 200 L, colocados em buracos que depois são cobertos por argila e o extrato pirolenhoso é coletado quando a temperatura da saída de gases está entre 80 e 180°C (BURNETTE, 2010).

3.3.3.2. Índice de acidez e pH

Um ácido, segundo o conceito de Brønsted e Lowry, é toda substância capaz de liberar íons hidrogênio (H⁺) e uma base é aquela substância capaz de aceitar íons H⁺ (ANDRADE, 2010). Os ácidos fortes, como o ácido clorídrico, estarão totalmente dissociados em solução aquosa. Por sua vez, ácidos fracos como ácidos carboxílicos se encontram parcialmente dissociados, de modo que existe um equilíbrio entre a quantidade de íons dissociados e o ácido na forma molecular (HARRIS, 2008) (equação 1).



Uma solução considerada ácida é aquela que possui [H⁺] > [OH⁻]. Um meio de se calcular a concentração de íons (H⁺) em solução é determinando o seu pH que, por definição, é o logaritmo negativo da concentração de íons H⁺ (equação 2) (ANDRADE, 2010).

$$pH = -\log[H^+] \quad (\text{eq. 2})$$

Além da concentração de ácidos presentes no meio, o pH também é dependente da força desse ácido, que é representada pela constante de acidez (K_a) (HARRIS, 2008). O índice de acidez, por sua vez, é a quantidade em massa de uma base forte especificada necessária para titular os ácidos de uma amostra dissolvida em um solvente apropriado. O resultado é expresso em miligramas de hidróxido de potássio por grama de amostra. Este índice é uma medida confiável do teor de ácidos tituláveis de derivados de petróleo (BORRULL et al., 1986; WU, L. et al., 2014; ASTM, 2018).

A determinação do índice de acidez em óleos de pirólise rápida de biomassa foi realizada com sucesso para quantificar ácidos voláteis como fórmico e acético, ácidos fenólicos, graxos, resínicos e hidroxiácidos. Foram testados os métodos da ASTM D664 e D3339, e ambos os métodos podem ser utilizados para medir a acidez de bio-óleos de pirólise rápida (OASMAA et al., 2010). Ao avaliar a fração aquosa do bio-óleo de pirólise rápida, Westerhof et al. (2011) apresentaram os resultados em termos percentuais de ácido acético e, de fato, o valor foi bem próximo da concentração de ácido acético determinada por CG-EM. As pequenas diferenças observadas se devem à presença de ácido propiônico, conforme explicações dos autores.

Wu et al. (2015) avaliaram a composição química de extratos pirolenhosos de diferentes biomassas em diferentes temperaturas de carbonização em mufla, com resfriamento dos gases realizado por água. Os autores observaram que o conteúdo relativo dos ácidos, obtidos por CG-EM, reduziu de 19,31% para 9,96% quando a temperatura de carbonização variou de 250 °C para 350 °C. De 350 para 550°C, o conteúdo relativo foi para 6,64%. Ou seja, a proporção dos ácidos para os compostos orgânicos totais no extrato pirolenhoso diminuiu 66% com o aumento da temperatura de 250 a 550°C. Além disso, os autores verificaram que quanto maior o teor de hemiceluloses na biomassa, maior foi o conteúdo relativo de ácido acético e propiônico quantificados por CG-EM.

Hu, S. et al. (2022) obtiveram extratos pirolenhosos, a partir de carbonização de madeira lacada, em reator vertical, com diferentes temperaturas finais, em que os gases foram resfriados por condensadores do tipo água-gás. Os teores de ácidos totais foram quantificados por titulação com NaOH 0,1 mol.L⁻¹, e expressos em porcentagem equivalente de ácido acético. Foi verificado teor de ácido variando de 4,14% (550°C) a 5,04% (300°C), com tendência de aumento ao reduzir a temperatura final de carbonização.

O índice de acidez foi avaliado no extrato pirolenhoso de *Vitex pubescens Vahl*, pirolisados em temperaturas de 350, 400 e 450°C. O teor de ácidos nos extratos pirolenhosos correlacionou com a atividade antifúngica dos extratos contra fungos *Trametes versicolor* e *Fomitopsis palustres* (ORAMAHI e YOSHIMURA, 2013).

Ma et al. (2011) avaliaram as bioatividades de extratos pirolenhos obtidos a partir de casca de nozes. Os componentes fenólicos e os ácidos carboxílicos tiveram suas bioatividades avaliadas de forma isolada. A fração que mais enriqueceu ácidos carboxílicos foi a de 5% de NaHCO_3 (79,81% de ácidos), mostrando-se mais eficiente nos testes de atividade antimicrobiana. Por sua vez, a fração com concentração de 4% NaOH apresentou 70,12% de fenóis e se mostrou eficiente como antioxidante.

3.3.3.3. Sólidos totais e teor de água

Um parâmetro de qualidade normalmente avaliado em um produto é o teor de água. A importância desse parâmetro de qualidade está relacionada ao fato de que a água no material não tem valor econômico, apenas fazendo parte da composição ou servindo como solvente para o composto de interesse (MAUER e BRADLEY, 2017). Parte da água presente no extrato pirolenhoso provém das reações de pirólise da biomassa (SCHEIRS et al., 2001), denominada água de constituição. Além disso, o teor de água é fortemente dependente da umidade da biomassa, e é responsável pela diluição dos compostos orgânicos presentes no extrato pirolenhoso (MISSIO et al., 2014; SARCHAMI et al., 2021).

Liu, Xinyou et al. (2021) relataram 77% de teor de água no extrato pirolenhoso obtido por pirólise lenta de madeira de *Ulmus*. Theapparat et al. (2019) verificaram que o teor de água variou de 86 a 96% em peso em extratos pirolenhos de diferentes madeiras. Suresh et al. (2020) relataram teor de água de 45%. Aguirre et al. (2020) obtiveram extrato pirolenhoso de pinheiro, choupo, resíduos florestais de pinheiro e resíduos de podas urbanas, por meio da pirólise a 500°C, em reator tipo parafuso, de escala laboratorial. Os autores submeteram o extrato pirolenhoso ao teste de envelhecimento e verificaram que o teor de água, determinado pelo método de Karl Fischer, aumentou de 84 para 89%, após 12 meses de armazenamento.

O teor de material seco que permanece após a retirada da água é normalmente chamado de teor de sólidos totais. Na ecologia vegetal, em que é importante a mensuração dos aspectos de crescimentos das plantas, o teor de matéria seca é definido como a porcentagem de massa seca por unidade de massa fresca da folha. No processo de determinação, as amostras são secas em estufa a 70°C por 48 horas (SHIPLEY et al., 2002). Em um estudo, foi avaliado a variação de fenólicos totais, ácido ascórbico, carotenóides em função do método de secagem em caroço e cascas de manga. Os métodos avaliados foram secagem ao ar quente, secagem a vácuo,

secagem por liofilização e secagem por infravermelho. Dentre todos os métodos de secagem, a liofilização foi o que mais preservou a quantidade dos nutrientes avaliados (SOGI et al., 2013).

O BRIX, assim como a molaridade, molalidade e partes por milhões, é uma forma usual de expressar a concentração de soluções. Essa escala, desenvolvida por Adolf Brix no século XIX, é utilizada para expressar o teor de sólidos solúveis totais como açúcares, aminoácidos, proteínas, ácidos orgânicos, pectinas, entre outros. Nas indústrias de alimentos e bebidas, o teor de açúcar é de suma importância para a qualidade das matérias-primas e produtos. Sendo assim, o grau brix é frequentemente utilizado na medição de porcentagem sólidos totais em solução, considerando que a maior parte de sólidos ali presentes é composta por açúcares (BALL et al., 2006; KLEINHENZ e BUMGARNER, 2012; LINGLE et al., 2012).

Theapparat et al. (2014), carbonizaram 5 tipos de madeira em forno do tipo Thai-Iwate equipado com um túnel de chama, cuja chaminé foi fechada durante o processo de carbonização e com condensador resfriado com água. Os autores coletaram o extrato pirolenhoso quando a temperatura do gás estava na faixa de 85 a 150°C e encontraram BRIX variando de 3 a 6%.

3.3.3.4. Densidade relativa

A densidade de uma solução é diretamente influenciada pela quantidade dos componentes presentes e pelo volume. Este por sua vez, varia inversamente com a temperatura da solução (LEVINE, 2012).

Mathew et al. (2015) obtiveram o extrato pirolenhoso da biomassa de resíduos de plantas de abacaxizeiro. A pirólise foi realizada em forno de uma empresa de fabricação de carvão vegetal na Malásia, com temperaturas variando entre 200 e 500°C. Os gases foram resfriados por condensadores de múltiplos estágios. O extrato pirolenhoso apresentou densidade de 1,003 g.cm⁻³ e teor de água de 95,7%, determinada por titulação de Karl Fisher.

Lu, X. et al. (2019) obtiveram o extrato pirolenhoso por pirólise de resíduos de abeto chinês nas faixas de 20 a 150°C, 150 a 250°C, 250 a 350°C e 350 a 450°C. A densidade dos extratos pirolenhosos correlacionou de forma negativa com o teor de água. Para as quatro temperaturas, na ordem em que foram citadas, foram observados densidade e teor de água iguais a 1,011 g.cm⁻³ e 85,61%; 1,036 g.cm⁻³ e 54,55%; 1,039 g.cm⁻³ e 52,03% e 1,044 g.cm⁻³ e 51,73%.

A eficiência na pulverização de agroquímicos depende de o líquido atingir o alvo e de se manter aderido a ele. Para que o líquido atinja o alvo durante o processo de aplicação, é

necessário que a gota formada pelo líquido tenha tamanho médio adequado (ZHU, et al., 1997; DI OLIVEIRA et al., 2010; SASAKI et al., 2015). O diâmetro da mediana volumétrica (DMV) da gota não deve ser menor que 250 μm , sob risco de deriva, nem maior que 500 μm , podendo ocasionar o escorrimento (CUNHA, J. et al., 2003). No trabalho realizado por Oliveira, R. (2011), em que foi realizada a caracterização funcional de adjuvantes em soluções aquosas, foi observada correlação de 0,65 entre a densidade relativa e o DMV da gota. A densidade relativa também se correlacionou negativamente com os valores de deriva (-0,64). Os valores de deriva, por sua vez, correlacionaram negativamente com o DMV da gota (-0,53).

3.3.3.5. Cor

A região do espectro eletromagnético correspondente ao visível pelo olho humano é de 380 a 780 nm. Quando a luz atinge a superfície de um objeto, ela pode ser transmitida, refletida ou absorvida. Cada material absorve e reflete luz em diferentes porções do espectro e em diferentes quantidades, sendo que a luz refletida por um objeto, em um comprimento de onda seletivo, entra no olho humano e estimula a retina, interpretada no cérebro como cor do objeto (WROLSTAD, e SMITH, 2017). Na retina do olho humano, as células fotorreceptoras do tipo cones são sensíveis à luz apenas em determinados comprimento de onda (vermelho, verde e azul) (SILVEIRA, 2015).

Após a contribuição de diferentes trabalhos, que estabeleceram sistemas de cores com base no princípio tricromático, em 1931, a Comissão Internacional de Iluminação (CIE do francês Commission Internationale de L'Eclairage) adotou como norma internacional curvas espectrométricas de valores designados por X, Y e Z. Esses valores denominados valores triestímulos eram calculados por integração espectral de comprimentos de ondas das luzes primárias na região do vermelho (700 nm), verde (546 nm) e azul (435 nm). Como os sensores dos olhos humanos são mais sensíveis à luz verde, sugeriu-se que a luminosidade fosse calculada por meio da quantidade de luz verde refletida pela amostra (RAMOS e GOMIDE, 2017). No sistema de cor CIELAB, L^* representa a luminosidade, onde os valores variam do 0 (preto) ao 100 (branco). Além disso, $-a^*$ (verde), a^* (vermelho), $-b^*$ (azul) e b^* (amarelo) são as coordenadas de cor (FERREIRA e SPRICIGO, 2017; MCGUIRE, 1992).

A análise instrumental de cor pode ser realizada por colorímetros triestímulos ou colorímetros espectrofotométricos. Além disso, a partir de qualquer espectrofotômetro que

possa gerar espectros de transmissão ou reflexão, é possível calcular as coordenadas de cor com base nas transformações matemáticas derivadas do Sistema CIELAB (KORIFI et al., 2013).

Na área de alimentos, tem-se os efeitos de cores aditivas (azul, verde e vermelho), também conhecidas como cores luzes e as cores subtrativas (ciano, magenta e amarelo) provenientes de pigmentos. Pigmentos são partículas em suspensão que podem absorver, refletir ou transmitir a luz incidente (RAMOS e GOMIDE, 2017). A cor é utilizada como padrão de qualidade de carnes, cujo pigmento responsável pela cor é a mioglobina. A coordenada L^* está relacionada diretamente com a quantidade desse pigmento, sendo que maiores concentrações indicam menor transmitância, tornando o produto mais escuro ou opaco. Por sua vez, na presença de oxigênio, a forma reduzida da mioglobina (desoximioglobina) é convertida na forma oxidada (oximioglobina), aumentando o parâmetro vermelho da cor (parâmetro a^*), sem alterações significativas no parâmetro L^* (SALUEÑA et al., 2019).

As antocianinas, compostos fenólicos do subgrupo flavonóides, são essenciais para a qualidade de vinhos além de serem responsáveis pela sua cor (LORRAIN et al., 2013). Em solução, as cores das antocianinas variam do vermelho ($\text{pH} = 2,0$) ao azul ($\text{pH} = 11,0$). Além disso, a sua composição varia com a temperatura, teor de oxigênio e açúcar e presença de luz (WAHYUNINGSIH et al., 2017). Nas estruturas de antocianinas apresentadas por He et al., (2010), é possível verificar que antocianinas que possuem em sua estrutura o grupo orto-difenol, possuem coloração vermelha, enquanto aquelas que possuem em sua estrutura 3 hidroxilas vizinhas são azuis. O grupo orto-difenol, na presença de oxigênio, pode ser oxidado em diquinona, que em seguida passa por polimerização, alterando sua cor (JACKSON, 2008).

Ao incidir radiação com comprimento de onda de 360 nm em madeiras de carvalho, Mazet et al. (1993) observaram que o parâmetro b (amarelo) da cor aumentou acentuadamente. Durante a exposição à radiação, ocorre a redução de cromóforos que absorvem em 280 nm, que foram atribuídos a lignina. De acordo com os autores, a radiação induziu a formação de radicais fenóxi, provenientes de gaiacois, cuja absorbância foi aumentando em 430 nm; e siringois cuja absorbância foi aumentando em 475 nm, ao longo do tempo. Na presença de oxigênio, esses radicais formaram produtos com estrutura quinona, absorvendo em torno de 400 a 420 nm contribuindo para o amarelecimento.

Proveniente da despolimerização seguido da desidratação das xilanas, o furfural recém-formado é incolor. No entanto, quando exposto ao oxigênio da atmosfera por algum tempo, o furfural se torna amarelo, depois marrom, depois preto. Isso se deve ao acúmulo de cor proveniente do número de ligações duplas conjugadas, formadas por reações radicalares (ZEITSCH, 2000).

Petchpoung et al. (2020) avaliaram a atividade antioxidante do extrato pirolenhoso com base na cor e parâmetros espectrofotométricos e verificaram que os extratos que eram mais escuros e menos amarelo provavelmente tinha maior atividade antioxidante. Por sua vez, Xue et al. (2022) atribuíram à atividade antioxidantes a presença de compostos fenólicos, encontrados, em maior quantidade, em extratos pirolenhosos obtidos em temperaturas mais altas. Estes autores também observaram que o teor de compostos fenólicos, juntamente com componentes ácidos aumentaram às atividades antimicrobianas dos extratos pirolenhosos.

3.3.3.6. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica (CE), ou condutância específica de uma solução é a capacidade de uma solução, contendo espécies iônica, de conduzir corrente elétrica, quando é aplicado um campo elétrico entre duas placas condutores, localizados nas extremidades da distância compreendida por essa solução. Quando nessas placas condutoras, separadas por uma distância l de 1 cm, área A de 1cm^2 compreendida pela solução iônica, se submete uma diferença de potencial, os íons tenderão a se movimentar em direção a placa de carga oposta aos íons. No entanto, o solvente presente irá propor uma resistência R (equação 3) a esse movimento (OHLWEILER, 1976; STRADIOTTO et al., 2021; FATIBELLO-FILHO et al., 2022).

$$R = \rho \times \frac{l}{A} \quad (\text{eq. 3})$$

em que R é dado em Ohm e ρ (a resistência elétrica específica ou resistividade da solução) é dado em Ohm.cm.

A recíproca da resistência é definida pela condutância L (equação 4). A condutividade elétrica (CE) (equação 5), ou condutância específica, é a recíproca da resistividade ($1.\rho^{-1}$), dada em $\text{Ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ou $\text{S}.\text{cm}^{-1}$ (OHLWEILER, 1976; STRADIOTTO et al., 2021).

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \times \frac{A}{l} \quad (\text{eq. 4})$$

$$CE = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{A} \times L \quad (\text{eq. 5})$$

Cada íon presente na solução contribui para sua condutância, de modo que a corrente transportada por uma espécie iônica depende da sua concentração relativa e da facilidade com que esses íons se movimentam (OHLWEILER, 1976).

A condutividade elétrica é um parâmetro de qualidade relacionada a potabilidade da água para consumo humano e está relacionada diretamente a quantidade de sais dissolvidos, tais como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} cujos limites máximos devem ser respeitados (FATIBELLO-

FILHO et al., 2022). Em extrato pirolenhoso de *Pinus* foram encontrados cerca de 386 mg.kg⁻¹ de componentes minerais. Além disso, foi observado condutividade elétrica de 2,05 mS.cm⁻¹. Os componentes minerais no extrato pirolenhoso, quando este é aplicado na produção agrícola, auxiliam no crescimento das plantas (OFOE et al., 2022).

Valadão et al. (2019) carbonizaram caroço de pêssego em forno industrial para produção de carvão vegetal, com capacidade de 100 toneladas de biomassa. O processo de carbonização foi realizado em 20h na temperatura de 500°C, sem secagem prévia da biomassa. O extrato pirolenhoso obtido apresentou condutividade elétrica de 1197 µS.cm⁻¹, densidade de 1,01 g.cm⁻³, pH igual a 2,89, coloração amarelo claro, acidez de 2,98 % e 5,05% de alcatrão.

Em um estudo sobre aplicação de adjuvantes em caldas, foi avaliado o efeito de 9 adjuvantes quanto às propriedades físicas das soluções e aspectos técnicos da pulverização eletrostática. Verificou-se que com o aumento da condutividade elétrica da solução, observou-se o aumento da carga elétrica da gota, fortalecendo a interação entre a gota e o alvo e melhorando a deposição de líquido no alvo (SASAKI et al, 2015).

A condutividade elétrica também pode ser utilizada como ferramenta de modelagem de processo de produção de biochar, via hidrocarbonização, onde se mostrou eficaz para prever o teor de carbono presente no produto, independentemente da biomassa avaliada (GALLIFUOCO et al., 2018).

3.3.4. Aplicações do extrato pirolenhoso

Diversas são as aplicações do extrato pirolenhoso. Já foram relatados seu uso como sanitizante (ALMEIDA et al., 2019b), antimicrobiano (TEO et al., 2022), fertilizante (WANDERLEY et al., 2012), acaricida (ALVES et al., 2007), herbicida (AGUIRRE et al., 2020), termiticida (YATAGAI et al., 2002), antioxidante (PETCHPOUNG et al.; 2020), germicida (MARUMOTO et al., 2012), anti-inflamatório (RABIU et al., 2021), antiviral (LI, F. et al., 2018), nematicida (ÍBRAHIM et al., 2020), antibiótico (SURESH et al., 2020), inseticida (SILVA, A. et al., 2021) e algicida (ZHENG et al., 2018).

Lu, X. et al. (2019) obtiveram o extrato pirolenhoso por pirólise de resíduos de abeto chinês nas faixas de 20 a 150°C, 150 a 250°C, 250 a 350°C e 350 a 450°C. A diluição utilizada foi de 1mL em 4L de água. Os autores observaram que o extrato pirolenhoso coletado na faixa de 20 a 150°C promoveu a germinação de sementes e crescimento de raízes, enquanto o coletado entre 250 e 350°C inibiu a germinação de sementes e crescimento de raízes. De acordo

com os autores, substâncias ácidas exibiram efeito promotor do crescimento e substâncias fenólicas exibiram efeito inibidor.

A partir de uma máquina de gaseificação que produz biochar e extrato pirolenhoso, em uma empresa da Turquia, o extrato pirolenhoso foi obtido na temperatura de 450°C a partir de grãos de damasco, madeira de carvalho e cascas de avelã. O extrato pirolenhoso foi testado contra o patógeno fúngico *Fusarium proliferatum*, isolado de cebolas que apresentaram sintomas de doença. Em relação ao crescimento micelial, o extrato pirolenhoso de grãos de damasco inibiu 100% do crescimento a partir da dose de 3,5 $\mu\text{L.mL}^{-1}$. Para os extratos de casca de avelã e madeira de carvalho, a dosagem que proporcionou essa inibição foi de 5,5 $\mu\text{L.mL}^{-1}$. Para inibir a germinação de conídios do patógeno, as dosagens do extrato pirolenhoso de grãos de damasco, casca de avelã e madeira de carvalho foram 1,0; 2,0 e 2,5 $\mu\text{L.mL}^{-1}$, respectivamente. Os autores sugeriram que as atividades antifúngicas se deram ao alto teor de compostos fenólicos (KARA et al., 2024).

A atividade antimicrobiana do extrato pirolenhoso de uma espécie de *Eucalyptus* foi avaliada em função do pH, a partir da neutralização com NaOH, com variações desde a acidez até a neutralidade. Foi verificado que quanto maior o pH, maior foi a concentração mínima inibitória. Em pH neutro, também foi observada atividade antimicrobiana, porém necessitando de concentrações maiores de extrato pirolenhoso. Além disso, o padrão de inibição em função da concentração e do pH depende de cada tipo de cultura microbiana (GAMA et al., 2022).

O extrato pirolenhoso de madeira *Mimosa tenuiflora* na concentração de 20% foi considerado promissor como antisséptico natural, diminuindo a contagem de bactérias gram-positivas e gram-negativas, em feridas cirúrgicas de gatas submetidas à ovariossalpingohisterectomia (FEIJÓ et al., 2022). O extrato pirolenhoso de madeira do clone I144 (*Eucalyptus urophylla*), na concentração de 1%, mostrou-se eficaz na redução do número de bactérias na superfície da glândula mamária bovina ao longo do tempo (0; 7; 14; 21 e 28 dias de aplicação) (SILVA, B. et al., 2023).

O efeito da aplicação do extrato pirolenhoso na comunidade microbiana de solos foi testado em relação a diferentes gêneros de bactérias promotoras do crescimento de plantas. A aplicação de extrato pirolenhoso na concentração de até 0,1% aumentou a diversidade microbiana e a abundância de micróbios benéficos, como *Bacillus*, *Bradyrhizobium*, *Azospirillum*, *Pseudomonas*, *Micromonospora*, *Mesorhizobium*, *Rhizobium*, *Herbaspirillum*, *Acetobacter*, *Beijerinckia* e *Nitrosomonas*. Por sua vez, concentrações mais altas (5%) promoveram o crescimento de gêneros bacterianos formadores de esporos como *Bacillus*, que é importante no controle de bactérias patogênicas e pragas (SIVARAM et al., 2022).

O extrato pirolenhoso, proveniente da carbonização de madeiras de *Eucalyptus grandis* em uma carvoaria de Londrinhas-PR, foi aplicado de forma diluída no substrato para cultivo de orquídeas da espécie *Cattleya loddigesii* Lindl. Foi verificado acréscimo da altura da parte aérea das plantas, com o aumento das doses, as quais também influenciou no aumento do número de raízes. A melhor dose para o aumento do número de raízes foi de 0,6% de extrato pirolenhoso. Essa dosagem também foi a melhor para o incremento de número de pseudobulbos, cujo aumento foi diretamente proporcional às doses aplicadas. Maiores médias de comprimento da maior folha (CMF) foram observadas quando se aplicou a dose estimada de 0,51% de extrato pirolenhoso. Foi observado aumento da massa fresca total das plantas quando aplicada a dosagem de 0,57%. Aumento no teor de nitrogênio foi observado quando aplicada a dosagem de 0,3% (SCHNITZER et al., 2015).

Ângelo et al. (2022) aplicaram o extrato pirolenhoso, proveniente da carbonização de *Eucalyptus spp.* na produção de mudas de *Pinus taeda*. O extrato pirolenhoso possuía condutividade elétrica igual a $1168 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e densidade de $1,01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. A composição dos elementos minerais também foi determinada pelos autores. O extrato pirolenhoso não influenciou na germinação das sementes. A altura das plantas foi melhorada em 12,5% após 30 dias da semeadura com 2,5% de extrato adicionado ao substrato. A adição de extrato pirolenhoso na concentração de 1% ao substrato melhorou em 30% o desenvolvimento radicular das mudas em viveiro.

O extrato pirolenhoso, obtido no mercado brasileiro foi adicionado em calda contendo solução de micronutrientes, que foram pulverizados na parte aérea de mudas de limoeiro cravo (*C. limonia Osbeck cv Limeira*). As soluções foram pulverizadas uma única vez, aos 140 dias após o plantio. 20 dias após as pulverizações, foram feitas as avaliações. Verificou-se que a solução contendo $10 \text{ mL}\cdot\text{dm}^{-3}$ de extrato pirolenhoso induziu um aumento de 78% nos teores de cobre, quando comparado com a testemunha (água sem nutrientes) e 54% se comparado a água com nutrientes. Em relação a absorção de manganês, a solução contendo apenas nutrientes não favoreceu aumento dos nutrientes, enquanto a pulverização de solução contendo extrato pirolenhoso nas dosagens de 2; 5 e $10 \text{ mL}\cdot\text{dm}^{-3}$, induziram o aumento de 18; 22 e 26%, respectivamente no teor de Mn. Vale ressaltar que esses componentes no extrato pirolenhoso estavam em concentração muito baixa, não podendo ser o fator responsável pelo aumento observado nas plantas. Logo foi a associação do extrato pirolenhoso com os micronutrientes o fator responsável pelos efeitos observados (ZANETTI et al., 2004).

Quando aplicado como adjuvante do herbicida Oxifluorfen na germinação de sementes de três espécies de plantas daninhas, sendo elas: *Brachiaria decumbens* (capim-brachiaria),

Bidens pilosa (Picão-preto) e *Amaranthus viridis* (Caruru-de-mancha), o extrato pirolenhoso mostrou-se eficiente em todas as plantas daninhas. Além disso, quando aplicado em dose alta, inibiu totalmente o crescimento das ervas daninhas, atuando como herbicida (ZEFERINO et al., 2018).

A aplicação de extrato pirolenhoso com pH de 3,5 a 4,5, densidade de 1,05, teor de ácido acético de 2 a 3% e polifenóis de 22 a 25 g.L⁻¹, foi avaliada em culturas de alface. As mudas foram tratadas 4 vezes por semana com aplicações foliares de água mineral (controle), extrato pirolenhoso com 3% de lecitina de soja e 5% de lecitina de soja. A aplicação na dosagem de 0,25% aumentou a biomassa de alface, teor de açúcares e doçura total. Em contrapartida, a aplicação de 0,5% diminuiu o teor de açúcares solúveis (FEDELI et al., 2022). Esse mesmo extrato pirolenhoso foi aplicado na concentração de 0,2% em culturas de batata. Verificou-se aumento de 56,3% no teor de sacarose, 44,9% no teor de glicose; 62,25 no teor de frutose; 35,1% no teor de amido e 16,8% no teor de carboidratos totais (FEDELI et al., 2023a).

O extrato pirolenhoso, com propriedades físicoquímicas já relatadas anteriormente (FEDELI et al.; 2022), foi aplicado em plantas de feijão (*Phaseolus vulgaris L.*), grão de bico (*C. arietinum L.*) e lentilha (*Lens culinaris L.*). As plantas tiveram suas folhas pulverizadas semanalmente e fertirrigadas quinzenalmente pelo extrato pirolenhoso. Foi verificado aumento no rendimento de vagens e sementes nas lentilhas, bem como maior concentração de proteínas solúveis totais. Além disso, foi verificado aumento no teor de elementos minerais como Fe, K, Ca e Mg (CARRIL et al., 2023). Diferentes experimentos em que foram utilizados o extrato pirolenhoso demonstram a sua capacidade de melhorar a produtividade das culturas alimentares em que foi aplicado (Tabela 2).

Tabela 2. Aplicação do extrato pirolenhoso em diferentes culturas alimentares.

Cultura	Dosagem	Frequência	Efeito	Referência
Alface	0,2%	Quinzenal por 4 semanas	35% de aumento no teor de massa seca	Mascarenhas et al. (2006)
Tomate	0,6%	1 vez na sementeira	15% de aumento no teor de massa seca	Guerreiro et al., (2012)
Soja	30,0%	1 vez após a plantação	129% de incremento na massa de soja	Travero e Mihara (2016)
Arroz Leum Pua	0,33%	1 vez na sementeira	50% de incremento na germinação após 7 dias	Dissatian et al., (2018)
Arroz ULR038	0,33%	1 vez na sementeira	20% de incremento na germinação após 7 dias	Dissatian et al., (2018)
Arroz SKN	0,33%	1 vez na sementeira	16% de incremento na germinação após 7 dias	Dissatian et al., (2018)
Milho	2,0%	1 vez na sementeira	34,3% de aumento no teor de massa seca da raiz	Silva, D. et al., (2021)
Grão de bico	0,25%	Semanalmente por 4 meses	37% de incremento na biomassa da planta	Fedeli et al., (2023b)
Feijão caupi	0,2%	1 vez no encharcamento do solo	55,4% de incremento na massa de grãos	Akley et al., (2023)

Fonte: O autor

4. MATERIAL E MÉTODOS

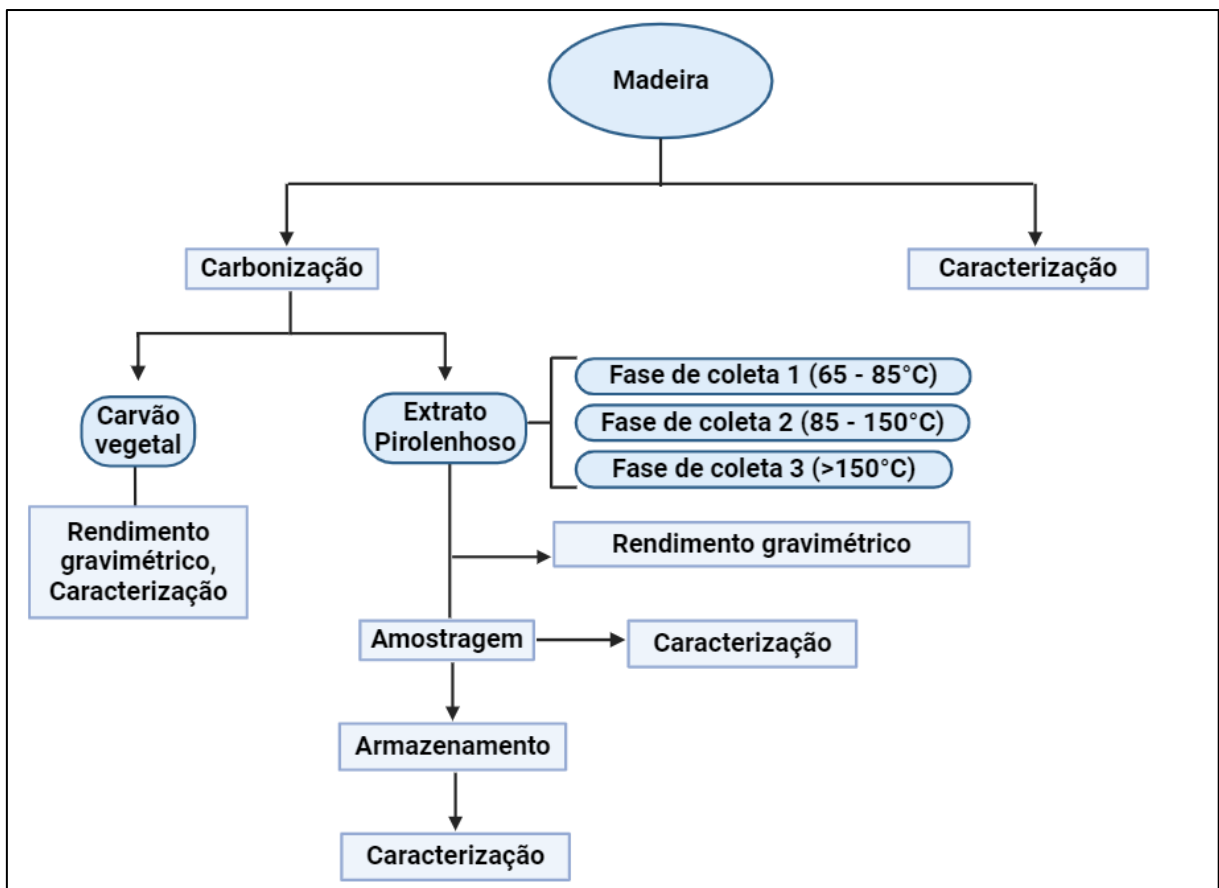
4.1. Material

A madeira do clone comercial I144 (Híbrido espontâneo de *Eucalyptus urophylla*), com 7 anos de idade, foi obtida de um plantio localizado na região de Viçosa, Minas Gerais. Foram utilizadas toras de madeira com diâmetro variando de 9,0 a 20,0 cm e comprimento médio de 1 m, de acordo com a altura da parede do forno. Três centros de classes de diâmetro foram definidos (10,5, 14,5 e 18,5 cm), com amplitude de $\pm 1,5$ cm, com finalidade de homogeneização da carga de madeira enfiada.

4.2. Organograma da metodologia

O detalhamento da metodologia está apresentado na Figura 4.

Figura 4. Organograma experimental.



4.3. Caracterização da madeira

Inicialmente foram amostradas 3 toras de madeira de cada classe de diâmetro. Foram retirados 6 discos de cada tora, nas posições 25, 50 e 75% do comprimento da tora. O teor de umidade médio, em base seca, das madeiras utilizadas, a fim de obter os rendimentos gravimétricos ao final do processo, foi determinado de acordo com a NBR 14.929 (ABNT, 2017). Para tanto foram utilizados 3 discos de cada tora de madeira de cada classe de diâmetro.

Dos outros 3 discos, foram obtidas, de cada disco, duas cunhas opostas, passando pela medula, utilizadas para determinação da densidade básica da madeira. O restante de cada disco foi seccionado e destinado às análises. Para determinação da relação siringil/guaiacil (S/G), poder calorífico superior, composição química estrutural e imediata, além das análises termogravimétricas, as amostras de madeira foram transformadas em serragem, utilizando-se um moinho de laboratório tipo Wiley, de acordo com a norma TAPPI 257 (TAPPI, 2021). Para essas análises foram utilizadas amostras compostas da fração serragem com granulometria entre 40 e 60 *mesh*.

A densidade básica da madeira foi determinada pelo método de imersão em água, de acordo com a norma ABNT NBR 11941 (ABNT, 2003). O valor médio de densidade básica foi calculado utilizando-se os valores encontrados para cada classe diamétrica.

O poder calorífico superior da madeira foi determinado de acordo com a metodologia descrita pela norma DIN EN 14918 (DIN, 2010), utilizando-se uma bomba calorimétrica adiabática IKA300.

A porcentagem de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo na madeira foi determinada de acordo com a norma ABNT 8112 (ABNT, 1986).

Para a análise química estrutural, a determinação do teor absolutamente seco da madeira foi realizada conforme a norma TAPPI 264 (TAPPI, 2022). Os teores de extrativos da madeira foram determinados em duplicatas, de acordo com a norma TAPPI 204 (TAPPI, 2017), utilizando-se o método de determinação de extrativos totais, apenas substituindo etanol/benzeno por etanol/tolueno. Os teores de lignina solúvel e insolúvel em ácido foram determinados em duplicata de acordo com a norma TAPPI UM 250 (TAPPI, 2000) e TAPPI T 222 om-02 (TAPPI, 2002), respectivamente. O teor de lignina total foi obtido por meio da soma dos valores de lignina solúvel e insolúvel. O teor de holoceluloses foi calculado por diferença, subtraindo de 100 as porcentagens de extrativos, lignina total e cinzas.

O teor de açúcares (glicanas, xilanas, galactanas, mananas e arabinanas) foi determinado de acordo com a norma SCAN-CM 71:09 (SCAN, 2009), a partir da amostra livre de extrativos.

A relação S/G foi determinada em duplicata, por cromatografia líquida após oxidação com nitrobenzeno, conforme a metodologia descrita por Lin e Dence (1992).

Para análises da composição química elementar, as amostras foram depositadas no carrossel do equipamento da marca Elementar, modelo Vario Micro Cube CHNS-O, sendo realizada a análise de uma amostra por vez. Os gases necessários para a operação foram o hélio, que é o gás de arraste, e o oxigênio, que é o gás de ignição. A temperatura do tubo de combustão, localizado no interior do equipamento no momento da queda da amostra do carrossel, foi de 1.150°C. Após a combustão, os gases foram transportados por arraste para o tubo de redução e seguiram para a coluna de detecção. Os elementos químicos (carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre) foram identificados por meio de um detector de termcondutividade, onde cada elemento tem interação e pico específico. O teor de oxigênio foi determinado pelo somatório do C, N, H, S, decrescido de 100.

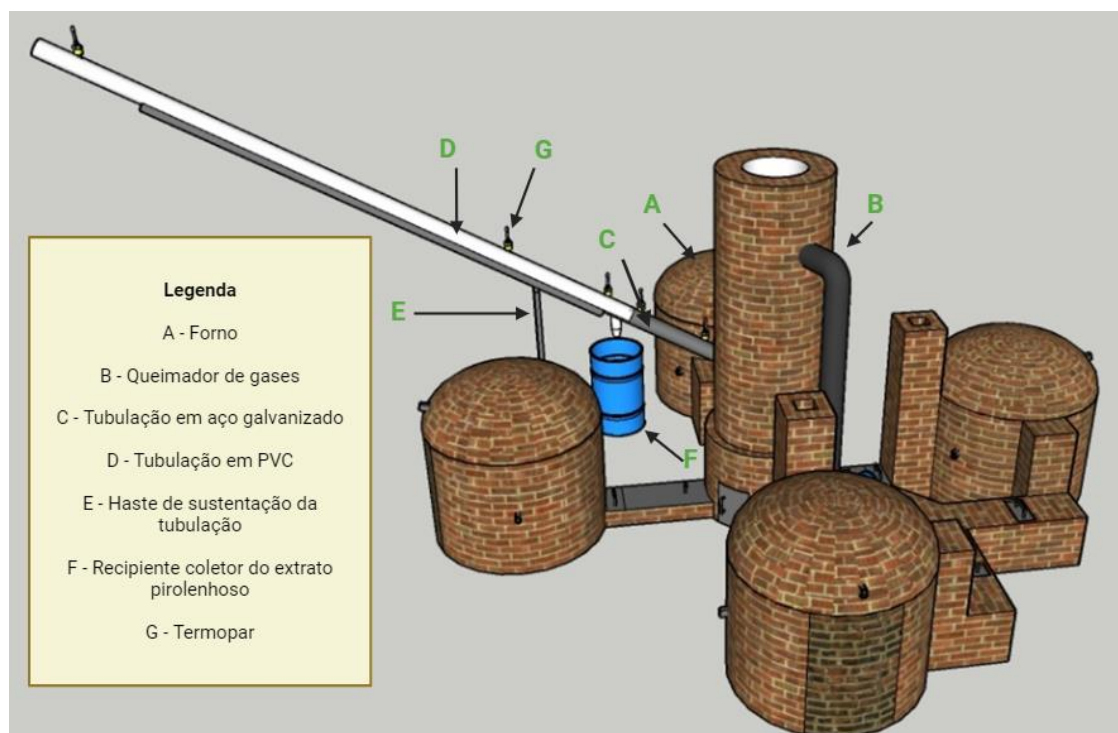
Para análise termogravimétrica da madeira, foi utilizado o aparelho STA 6000, PerkinElmer. As análises foram realizadas sob atmosfera de gás nitrogênio e vazão constante de 50 mL.min⁻¹. As curvas termogravimétricas foram obtidas a partir de 30°C até temperatura máxima de 700°C, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. A curva termogravimétrica (TG) foi obtida para avaliar a perda de massa em função da temperatura e a curva da derivada primeira da perda de massa (DTG).

4.4. Carbonização e obtenção do extrato pirolenhoso

Para a realização das carbonizações e recuperação do extrato pirolenhoso, foi utilizado um forno do Sistema Fornos-Fornalha, escala piloto, com capacidade volumétrica reduzida, acomodando aproximadamente 1m³ de madeira conforme descrito por Siqueira (2021).

Ao Sistema Fornos-Fornalha foi adaptado o sistema de condensação de gases para extração e coleta do extrato pirolenhoso em um forno (Figura 5). O sistema de recuperação do extrato pirolenhoso era composto por tubulação metálica, coletor, hastes de sustentação e sistema de monitoramento de temperatura. O sistema foi acoplado na lateral da chaminé do forno, à 23,0 cm de altura, fazendo um ângulo de 30° de inclinação, em relação ao solo, iniciando-se a instalação com a tubulação metálica.

Figura 5. Sistema de recuperação de gases condensáveis adaptado ao sistema fornos-fornalha.



A tubulação metálica foi confeccionada com chapa galvanizada de 2,0 mm de espessura, 1,0 m de comprimento e 15,0 cm de diâmetro interno. A tubulação em PVC, com diâmetro interno de 15,0 cm e 5,6 m de comprimento, foi acoplada à tubulação metálica. Logo no início da tubulação em PVC (Figura 5), foi feita uma abertura de 6,0 x 3,0 cm para a coleta do extrato pirolenhoso, partindo do princípio da liquefação devido à perda de temperatura dos gases ao longo da tubulação e por ação da gravidade e inclinação da tubulação, direcionando a fração condensável para a abertura de coleta.

Ao longo do recuperador de extrato pirolenhoso foram inseridos cinco tubos metálicos de 60,0 mm de altura e 20 mm de diâmetro interno para a inserção de termopares tipo “K”, visando o monitoramento da temperatura dos gases ao longo do recuperador de extrato pirolenhoso.

A madeira foi enforada com $\pm 35\%$ de teor de umidade, base seca. Antes da realização da ignição, o forno foi conectado ao queimador central para que, durante as horas iniciais da carbonização, os gases gerados fossem transportados para a câmara de combustão por meio de um duto de alvenaria. Foi inserido um termopar tipo K neste duto, à 15 cm da chaminé do forno, para monitorar a temperatura de saída dos gases do forno para o queimador. Foi realizada a ignição do queimador, utilizando-se resíduos lignocelulósicos como fonte de combustível auxiliar, antes de realizar a ignição do forno. Em seguida foi realizada a ignição do forno na abertura localizada na parte superior da porta, utilizando-se resíduos lignocelulósicos.

Com o avanço da frente de carbonização, realizou-se o fechamento dos controladores de ar e condução do processo de acordo com a curva teórica de carbonização ajustada a partir de testes para madeira de *Eucalyptus* sp., descrita por SIQUEIRA (2021). O processo de carbonização foi realizado monitorando-se a temperatura do forno, abrindo e fechando os controladores de ar, além de controlar a saída de gases do forno por meio da válvula borboleta. O término da carbonização foi determinado pela chegada da frente de carbonização, visível pela presença de brasas incandescentes, nos últimos controladores de ar, localizados na parte inferior de trás do forno, mais próximos à saída de gases do forno.

O início da recuperação dos gases condensáveis do forno de carbonização para obtenção do extrato pirolenhoso, teve início quando o termopar inserido no duto entre o forno e o queimador registrou a temperatura de aproximadamente 65 °C. Neste momento, o sistema de recuperação do extrato pirolenhoso foi acoplado, na lateral da chaminé do forno, e o fluxo de gases para o queimador foi interrompido e desviado para exaustão dos gases da carbonização por meio da tubulação de condensação dos gases. Foi realizada a coleta de extrato pirolenhoso em três faixas de temperatura dos gases da carbonização (65 a 85°, 85 a 150 e acima de 150°C), utilizando como referência a temperatura dos gases ao sair do forno de carbonização, obtida por meio do termopar 1, inserido na tubulação metálica, à 12,0 cm de distância do início da tubulação.

Para cada faixa de temperatura, o extrato pirolenhoso foi recolhido em galões de plástico, com massa conhecida e volume conhecidos. Após 24h os galões foram pesados para determinar a massa e o rendimento gravimétrico em gases condensáveis. Após o resfriamento do forno, foi realizada a abertura da porta para o retirar o carvão vegetal. Durante o descarregamento, o carvão vegetal com granulometria inferior a 9,5 mm (finos) foi separado por peneiramento e pesado. A madeira parcialmente carbonizada (atiços) foi separada manualmente e posteriormente pesada. As massas de carvão vegetal, atiços, finos e extrato pirolenhoso foram determinadas e os rendimentos gravimétricos calculados em relação a massa de madeira seca, de acordo com as equações 6, 7, 8 e 9, respectivamente.

$$RG_C = 100 \times \frac{M_C}{M_{MS}} \quad (\text{eq. 6})$$

Em que:

RG_C = rendimento gravimétrico em carvão vegetal (%);

M_C = massa de carvão vegetal (kg); e

M_{MS} = massa de madeira seca (kg).

$$RG_A = 100 \times \frac{M_A}{M_{MS}} \quad (\text{eq. 7})$$

Em que:

RG_A = rendimento gravimétrico em aticho (%);

M_A = massa de aticho (kg); e

M_{MS} = massa de madeira seca (kg).

$$RG_F = 100 \times \frac{M_F}{M_{MS}} \quad (\text{eq.8})$$

Em que:

RG_F = rendimento gravimétrico em finos (%);

M_F = massa de finos (kg); e

M_{MS} = massa de madeira seca (kg).

$$RG_{EP} = 100 \times \frac{M_{EP}}{M_{MS}} \quad (\text{eq. 9})$$

Em que:

RG_A = rendimento gravimétrico em extrato pirolenhoso (%);

M_A = massa de extrato pirolenhoso (kg); e

M_{MS} = massa de madeira seca (kg).

4.5. Caracterização do carvão vegetal

A composição química imediata do carvão vegetal, que corresponde aos teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo, foi determinada de acordo com a norma ABNT NBR 8112 (ABNT, 1986).

O poder calorífico superior da madeira foi determinado de acordo com a metodologia descrita pela norma ABNT NBR 8633 (ABNT, 1984), utilizando-se uma bomba calorimétrica adiabática IKA300. Antes das análises, as amostras foram secas em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, até massa constante.

Para análises da composição química elementar, as amostras foram submetidas ao mesmo procedimento descrito anteriormente para madeira

4.6. Caracterização do extrato pirolenhoso

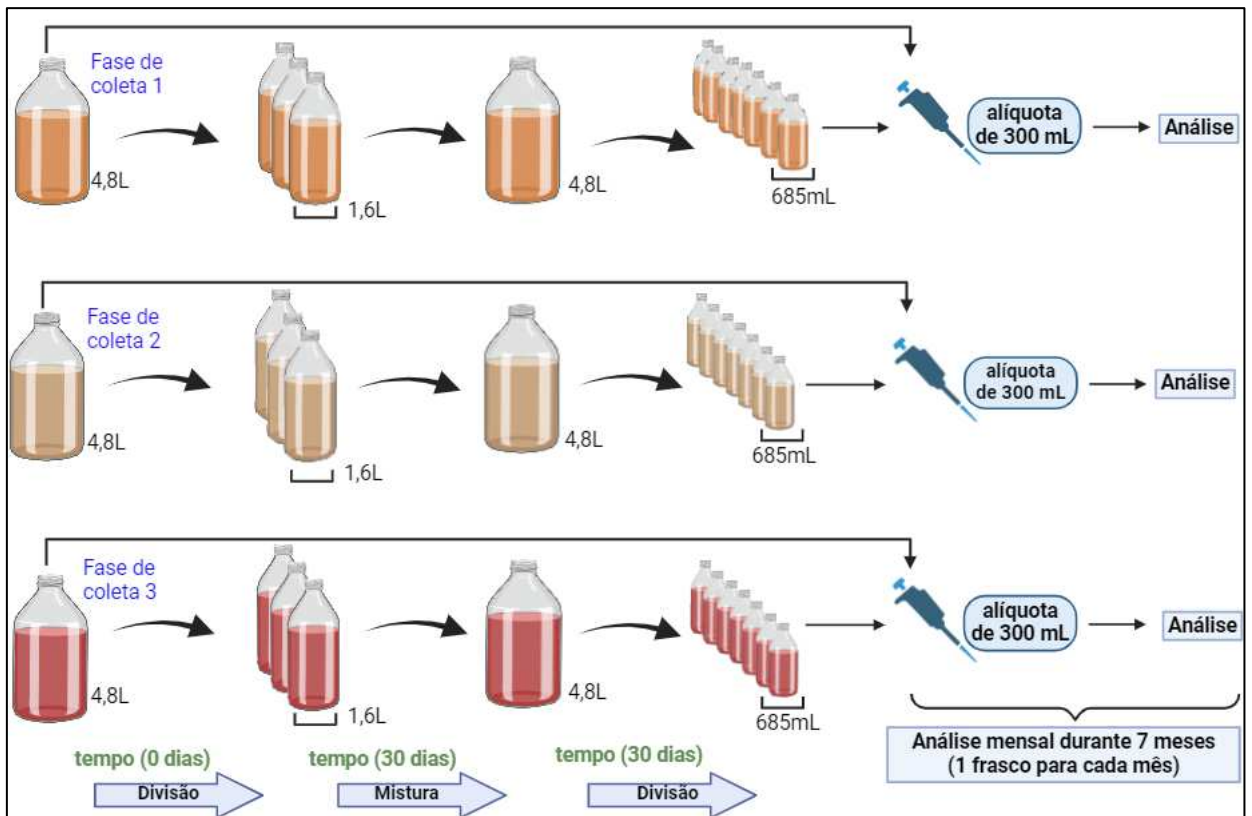
4.6.1. Amostragem

Os extratos pirolenhosos foram caracterizados ao longo do tempo de 210 dias de armazenamento. A caracterização foi realizada no tempo (zero) e depois a cada 30 dias, totalizando oito avaliações durante sete meses. A primeira avaliação, no tempo zero, foi

realizada retirando-se uma alíquota de 300 ml de cada tratamento, do recipiente que continha todo o extrato pirolenhoso. Para as avaliações restantes, foram amostrados 4,8 litros de extrato pirolenhoso que foram distribuídos em garrafas PET de 2L (3 garrafas com o volume de 1,6 L de extrato pirolenhoso).

Após 30 dias, de modo a avaliar a intensidade da deposição do alcatrão nas paredes dos frascos, foi realizada a recombinação do extrato pirolenhoso, homogeneização e redistribuição para 7 frascos de polietileno de capacidade volumétrica de 1 litro, colocando-se o volume de aproximadamente 685 ml em cada frasco. Os 7 frascos correspondiam a sete avaliações, sendo elas 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 dias, respectivamente. O procedimento amostral está ilustrado na Figura 6. Em cada avaliação, foram retiradas alíquotas de 300 mL da porção superior do frasco, as quais foram destinadas à realização das análises do extrato pirolenhoso. Além das amostras obtidas durante a carbonização, foi analisada, como testemunha, uma amostra obtida no mercado brasileiro.

Figura 6. Amostragem do extrato pirolenhoso.



4.6.2. Composição química por CG-EM

A composição química dos extratos pirolenhosos foi determinada por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) utilizando um equipamento Shimadzu GCMS-QP5050A nas seguintes condições operacionais: coluna capilar Rtx®-5 (30 m x 0,25 mm, 0,25 mm); hélio como gás transportador a 1 mL min⁻¹; volume da amostra 1,0 µL; razão de separação 1:3; temperatura do injetor 300 °C; temperatura do detector 300 °C; temperatura do forno 80 °C por 5 min, aumento de 2° C. min⁻¹ até 240 °C e aumento de 4 °C.min⁻¹ até 300 °C e mantido por 5 min; modo de varredura (35,00 a 700,00 m/z); ionização por impacto de elétrons a 70 eV.

Antes da análise, os extratos foram submetidos a derivatização por sililação, de acordo com o seguinte procedimento: 3,0 mg de extrato pirolenhoso liofilizado, 100 µL de *N,O*-bis(trimetilsilil)tri-fluoroacetamida (BSTFA) e 60 µL de piridina anidra foram transferidos para um frasco de reação cônico. A mistura foi mantida a 70 °C por 30 min e então submetida a análise por CG-EM. A concentração relativa de cada componente foi calculada como a porcentagem da área do pico correspondente em relação à área total dos picos observados no cromatograma (ROCHA et al., 2020; RIBEIRO et al., 2021). Os compostos foram identificados por comparação dos espectros de massa obtidos experimentalmente com dados da biblioteca do equipamento (NIST 2017). Apenas compostos cujos espectros de massa que apresentarem pelo menos 85% de similaridade com os dados da biblioteca do equipamento foram reportados como identificados.

4.6.3. Propriedades físico-químicas do extrato pirolenhoso

O conteúdo fenólico total em extrato pirolenhoso foi determinado de acordo com o método de Singleton (1999), modificado. Antes da análise, os extratos pirolenhosos foram diluídos na proporção de 1/500, de modo que a absorbância ficasse dentro da faixa de linearidade do espectrofotômetro. Utilizou-se 1 mL do extrato pirolenhoso diluído, 1 mL de reagente Folin-Ciocalteu a 50% (v/v) que foram misturados em tubo de ensaio. O conteúdo foi agitado em agitador tipo vórtex por 10 segundos. Em seguida, foi feita a adição de 1 mL de carbonato de sódio a 10% (m/v), sendo posteriormente agitado por mais 10 segundos. A mistura foi deixada em repouso por 1 h à temperatura ambiente, em local escuro e a absorbância foi medida em 765 nm, usando um espectrofotômetro UV-vis da marca Varian Cary, modelo 50

Probe. Procedimentos semelhantes foram repetidos para o ácido gálico, que foi utilizado para a construção de uma curva padrão em dez concentrações diferentes, além do branco. O conteúdo fenólico total foi expresso em mg (ácido gálico). L⁻¹ de extrato pirolenhoso.

O pH foi medido, em triplicata, por um medidor de pH da marca Digimed. O medidor foi calibrado com soluções tampões de pH 4,0 e 7,0.

A condutividade elétrica foi determinada em triplicata, utilizando um condutivímetro da marca Hidrosan, modelo HY-150 e eletrodo com constante de célula igual a 1, devidamente calibrado.

O índice de acidez foi determinado, em triplicata, por titulação potenciométrica, de acordo com a norma ASTM D664-18, adaptada. 0,5g de extrato pirolenhoso foi dissolvido em 60 mL de água deionizada para a realização das titulações. Utilizou-se o medidor de pH da marca Digimed e solução padronizada de NaOH na concentração de 0,1 mol.L⁻¹, sendo o ponto final detectado pelo método da derivada primeira.

O pKa foi estimado a partir da curva de titulação, durante a determinação do índice de acidez, a partir da equação de Henderson-Hasselbalch (equação 10). No ponto da curva em que o volume do titulante é igual a metade do volume de equivalência, a concentração do ácido [HA] é igual a concentração da base conjugada [A⁻]. Nesse ponto, o pH equivale ao pKa do sistema ácido-base em análise (HARRIS, 2008).

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (\text{eq.10})$$

As densidades relativas foram determinadas pelo método do picnômetro. Os picnômetros tiveram os seus volumes aferidos com água deionizada, anotando-se a massa de água. Foram inseridos os extratos em picnômetro de 25,0 mL, previamente pesados. O conjunto picnômetro e extrato foi pesado. Os resultados foram obtidos pelo quociente entre a massa do conjunto obtida, decrescida do peso do picnômetro vazio, e o volume do picnômetro.

O índice de refração e o teor de sólidos totais dissolvidos (BRIX) foram medidos com o auxílio de um refratômetro de Abee.

Foi determinado o teor de massa seca usando um liofilizador da marca Liotop, modelo LP510. Para tanto, 20 mL de extratos foram colocados em frascos de polipropileno previamente pesados e posteriormente tampadas com parafilme com pequenos furos para permitir à submissão ao vácuo. Os frascos com as amostras foram congelados a -30°C por 24 horas antes de serem liofilizados. O ciclo de liofilização teve duração de 72 horas e após o processo, os frascos com o material foram imediatamente pesados para posterior cálculo da porcentagem de massa seca. As análises foram realizadas em triplicata.

Para as análises de cor, os extratos pirolenhosos foram filtrados a vácuo em cadinhos de vidro, previamente preparado com camada de óxido de alumínio, de modo a retirar as partículas insolúveis que podem alterar as análises de cor. As medidas dos parâmetros colorimétricos foram feitas em colorímetro da marca Colorquest XE, no modo transmitância. O instrumento fornece coordenadas de cor universais L^* , a^* e b^* , segundo padronização do sistema da Commission Internationale de l'Eclairage (CIE, 2022). Os parâmetros C^* (equação 11) e h° (equação 12) foram calculados a partir das coordenadas colorimétricas anteriormente citadas, onde C^* é a saturação da cor e h° indica o atributo qualitativo da cor, cuja medida é dada em graus (FERREIRA e SPRICIGO, 2017; MCGUIRE, 1992). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

$$C^* = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (\text{eq. 11})$$

$$h^\circ = \arctg\left(\frac{b}{a}\right) \quad (\text{eq. 12})$$

4.6.4. Delineamento experimental

Para avaliar o efeito da fase de coleta de temperatura e tempo de armazenamento dos extratos pirolenhosos, instalou-se um delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial, sendo 3 fases de temperaturas de coleta e 8 tempos de avaliação, totalizando 24 tratamentos.

As análises foram realizadas em triplicata. Os dados das análises de teor de fenólicos totais, índice de acidez, pH, pKa, teor de massa seca, densidade relativa, parâmetros de cor e condutividade elétrica foram submetidos aos testes de Lilliefors, para testar a normalidade, e Cochran para testar a homogeneidade das variâncias. Em seguida, os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e quando estabelecidas diferenças entre eles foi aplicado o teste Scott Knott em nível de 95% de significância. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa Sisvar.

Para determinar as correlações existentes entre as propriedades avaliadas foi obtido o coeficiente de correlação de Pearson, considerando-se o nível 95% de significância, com o auxílio do Programa Statsoft Statistica 7.0.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da madeira

Na Tabela 3 são apresentados os valores médios para as propriedades físicas e químicas da madeira utilizada no experimento, bem como valores reportados na literatura e utilizados como referência.

Tabela 3. Propriedades físicas e químicas da madeira utilizada para a obtenção dos extratos pirolenhosos e comparação com a literatura.

Propriedades físicas da madeira			
Propriedade	Resultados	Dados da Literatura	Referência
Diâmetro médio (cm)	11,0	6 a 26	Da Silva et al., (2024)
Densidade básica (kg/m ³)	464	477	Oliveira, L et al., (2023)
PCS (kcal/kg)	4584	4703	Oliveira, L et al., (2023)
Composição química Imediata			
Materiais Voláteis (%)	87,2	83,18	Silva, M. et al., (2018)
Cinzas (%)	0,09	0,13	Silva, M. et al., (2018)
Carbono Fixo (%)	12,7	16,69	Silva, M. et al., (2018)
Composição química estrutural			
Lignina total (%)	29,0	27,5	Oliveira, L et al., (2023)
Relação S/G	2,2	3,0	Protásio et al., (2020)
Extrativos totais (%)	4,0	7,0	Oliveira, L et al., (2023)
Holoceluloses (%)	66,9	65,2	Oliveira, L et al., (2023)
Carboidratos			
Arabinose (%)	0,1	0,27	Hodge et al., (2018)
Galactose (%)	0,9	1,53	Hodge et al., (2018)
Glicose (%)	45,8	46,2	Hodge et al., (2018)
Xilose (%)	10,0	12,0	Hodge et al., (2018)
Manose (%)	0,6	1,0	Hodge et al., (2018)
Composição química elementar			
C (%)	48,9	48,2	Protásio et al., (2019)
H (%)	6,02	6,2	Protásio et al., (2019)
N (%)	0,05	0,6	Protásio et al., (2019)
O (%)	45,0	44,8	Protásio et al., (2019)

Os valores médios das propriedades da madeira observadas neste estudo ficaram próximas aos, geralmente, relatados para a madeira de *Eucalyptus urophylla*. Na composição dos carboidratos, também estão presentes os ácidos urônicos e os grupos acetil, cujos valores podem variar de 2,6 a 4,7% e 1,6 a 4,6%, respectivamente, para madeira de *Eucalyptus* sp. (GOMIDE et al. 2005; GOMES et al., 2015; VIEIRA et al 2021).

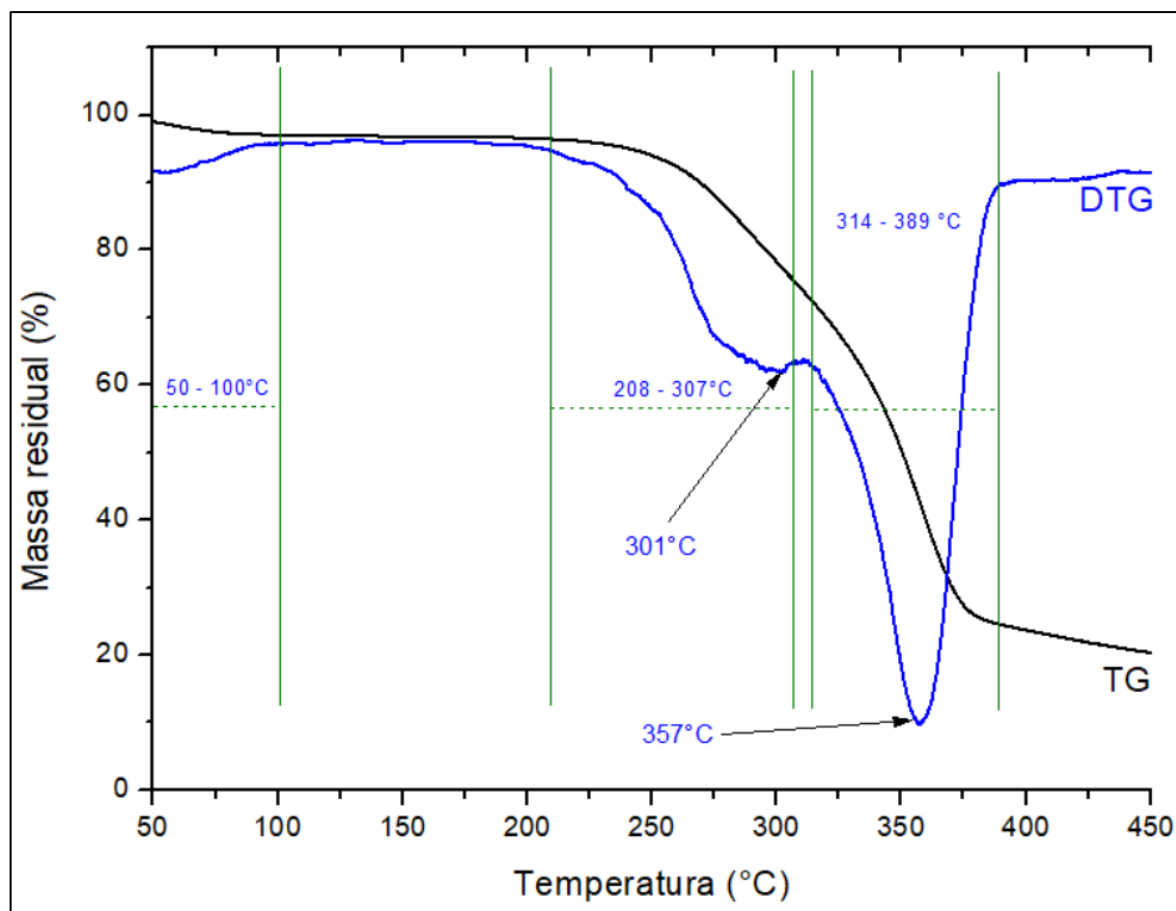
Para o teor de extrativos totais e relação S/G foram observadas maiores diferenças em relação aos encontrados na literatura. Diferentes locais de plantio podem ter sido o fator responsável pelas diferenças observadas no teor de extrativos totais (CARNEIRO et al., 2017), bem como o manejo do plantio. Por sua vez, a diferença observada na relação siringil/guaiacil pode ter origem na diferença de clones (PROTÁSIO et al., 2017).

Em experimentos de correlações entre propriedades da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus*, foi encontrada correlação de 0,78 entre teores de extrativos da madeira e o rendimento em carvão vegetal (SANTOS et al. 2011). Em outro experimento foi encontrada correlação de 0,8 entre o teor de lignina e o rendimento em carvão vegetal e -0,9 entre o teor de holoceluloses e o rendimento em carvão vegetal (OLIVEIRA, L. et al. 2023). Por sua vez, a relação S/G tem relação negativa com o rendimento em carvão vegetal (PEREIRA, B. et al., 2013; WANG, S. et al., 2017; MASSUQUE et al; 2023).

O hidrogênio da biomassa tende a se concentrar no bio-óleo (GHOLIZADEH et al., 2019). A razão H/C está diretamente relacionada ao rendimento em compostos aromáticos e olefinas. Estes podem reagir com compostos furânicos e gerar hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (CHENG, Y. et al., 2012). Por sua vez, o teor de oxigênio no bio-óleo não parece ter uma relação direta com o teor de oxigênio da biomassa (GHOLIZADEH et al., 2019).

Na figura 7 é apresentada a curva termogravimétrica (TG/DTG) da madeira. A curva termogravimétrica (TG) representa a perda de massa, em porcentagem, com consequência da variação da temperatura, enquanto a curva DTG corresponde à derivada primeira da curva TG e representa a variação da massa em relação ao tempo, registrada em função da temperatura.

Figura 7. Curva termogravimétrica (TG/DTG) da madeira.



As curvas TG/DTG mostram três faixas de perda de massa (Figura 7), correspondendo à perda de água por evaporação, degradação das hemiceluloses e degradação da celulose. Abaixo de 100°C, a perda de massa foi de 2,94%, correspondente a perda de umidade. Entre 100 e 200°C, observou-se perda de 0,47% de massa. A maior perda de massa, a qual está relacionada com a degradação das holoceluloses (RAMBO et al., 2015), ocorreu entre 200 e 400°C (72,85%) e com pico mais intenso e acentuado próximo a 357°C.

A porcentagem de perda de massa referente a degradação da holoceluloses entre 200 e 400°C, se correlacionou com o teor de holoceluloses na madeira (64%). Essa correlação já havia sido encontrada anteriormente, no trabalho realizado por Oliveira et al. (2023), cuja perda de massa nessa mesma faixa foi de 65% e o teor de holoceluloses foi de 65,6%. Os valores encontrados pelos autores representam a média dos valores encontrados para 6 clones avaliados no experimento, sendo cinco *Eucalyptus* e um de *Corymbia*. Loureiro et al. (2019), avaliando sete clones de *Corymbia* encontraram perda de massa de 60%, referente a degradação de holoceluloses, cujo teor foi de 64%.

Observou-se que a degradação das hemiceluloses ocorreu principalmente entre 208 e 307°C. A degradação da celulose se concentrou entre 314 e 389°C (VAROL e MUTLU, 2023).

Entre 100 e 250°C, foi observado perda de massa de 3,05%. Por sua vez, entre 250 e 350°C, foi observado perda de massa de 43,6%.

Avaliando os principais componentes da biomassa, Yang et al. (2007) observaram que as hemiceluloses se degradaram principalmente entre 220 e 315°C, a celulose entre 315 e 400°C, perfil semelhante ao encontrado nesse estudo. Não foi observado nenhum pico de degradação relacionado a lignina, o que pode estar relacionado com sua estabilidade térmica, fazendo com que ela se degrade lentamente em ampla faixa de temperatura (HAYKIRI-ACMA et al., 2010) e acima da temperatura máxima utilizada neste presente estudo (450°C).

Ao estudar o rendimento em extrato pirolenhoso, obtido por pirólise em forno mufla de ramos de noqueira, em diferentes faixas de temperatura de pirólise, Wei et al. (2010) obtiveram rendimento 12,5% em temperatura de 90 a 230°C, 36,1% na faixa 230-370°C e 2,41 na faixa de 370-450°C.

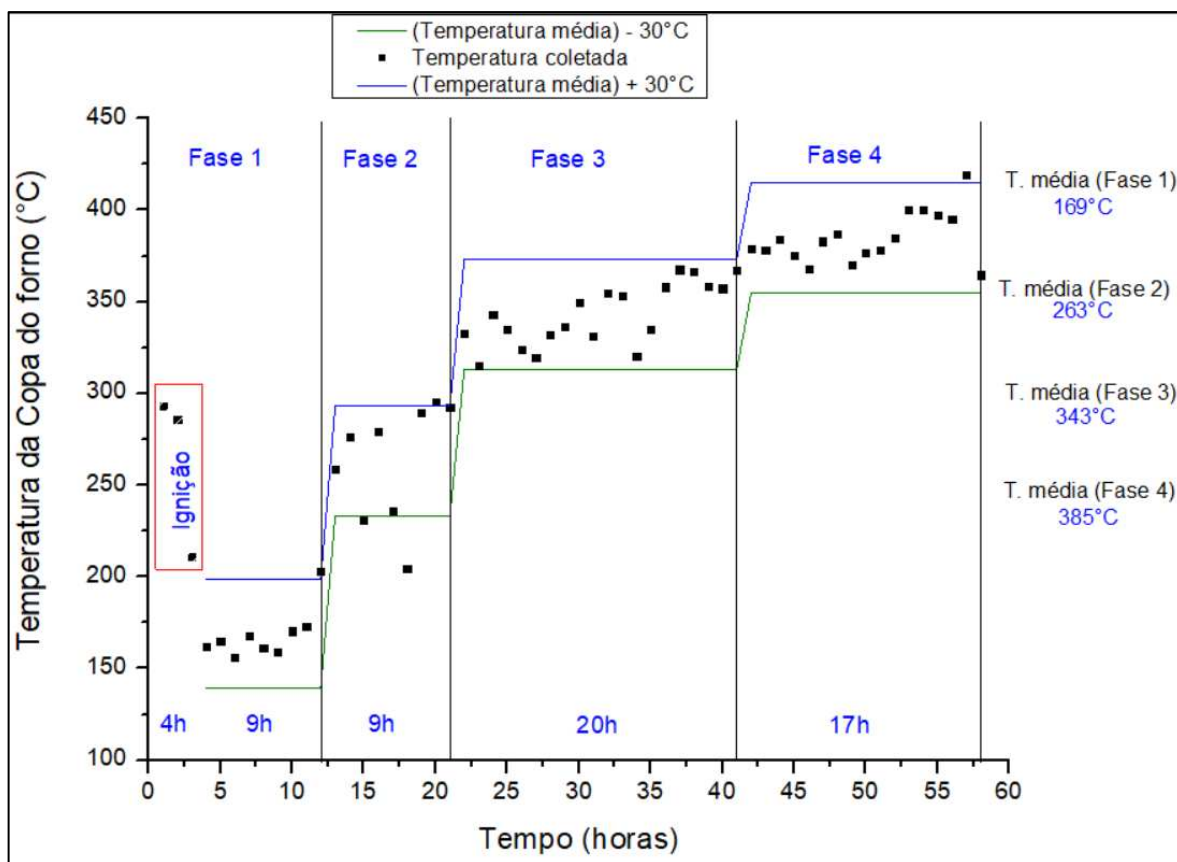
Em geral, as holoceluloses tendem a produzir mais gases condensáveis. A lignina sendo menos suscetível a degradação térmica nas temperaturas, geralmente, utilizadas para pirólise lenta, aparece como o principal componente residual da madeira no carvão vegetal (AKHTAR e AMIN, 2012), além de contribuir para a formação de alcatrão. Logo, faixas de temperaturas que compreendem maiores taxas de degradação de holoceluloses, tendem a gerar maior rendimento em extrato pirolenhoso, quando comparado com outras faixas.

5.2. Resultados da carbonização

5.2.1. Curva de carbonização da madeira

Na Figura 8, encontra-se os parâmetros da curva de carbonização da madeira de *Eucalyptus urophylla*.

Figura 8. Parâmetros e curva de carbonização da madeira.



A primeira fase da carbonização (162-172°C) teve duração de aproximadamente 13h, o que equivale a 22% do tempo total de carbonização. Na primeira fase da carbonização, ocorre a secagem da madeira, em que se utiliza da própria madeira para fornecer energia para evaporação da água (OLIVEIRA et al. 2013). Logo, maior teor de umidade na madeira pode ocasionar redução do rendimento em carvão vegetal (DA SILVA et al., 2024). Maior teor de umidade também implica em maior tempo necessário para a secagem da madeira o que proporciona aumento no ciclo de carbonização. Além disso, quanto maior o diâmetro da madeira, maior o tempo de secagem e carbonização (JESUS et al., 2019). Sendo assim, o tempo de duração dessa fase deve ser previamente otimizado, levando em consideração o teor de umidade da madeira (COSTA et al., 2024).

Deve-se deixar claro que fases de carbonização não ocorrem de maneira isolada, e sim acontecem concomitantemente na peça de madeira e entre as toras enforçadas. Sendo assim, enquanto em determinada posição do forno, verifica-se a ocorrência da primeira fase, em outros pontos, estão ocorrendo a segunda, terceira e quarta fase, assim sucessivamente, de acordo com o avanço da frente de carbonização. Consequentemente, o teor de umidade afeta todo o processo

de carbonização. O maior teor de umidade na madeira, maior será o teor de água no extrato pirolenhoso.

A segunda fase de carbonização (172-291°C) teve duração de 9h, que corresponde a 15% do tempo total de carbonização. Essa é a menor fase da carbonização, pois está relacionada a faixa de degradação das hemiceluloses, que são termicamente instáveis e conseqüentemente se degradam rapidamente (OLIVEIRA et al. 2013). A pirólise das hemiceluloses, por meio da quebra dos grupos acetil é a principal fonte do ácido acético presente no extrato pirolenhoso (KARTAL et al., 2004; GÁMEZ et al., 2006; ZHANG, W. et al., 2018). Além disso, o ácido acético é o principal ácido carboxílico presente em líquidos de pirólise (WESTERHOF et al. 2011; THEAPPARAT et al., 2014). Logo, as reações de degradação térmica que acontecem na segunda fase de carbonização tendem a elevar o índice de acidez dos extratos pirolenhosos.

O rendimento de extratos pirolenhosos de ramos de nogueira foi monitorado, coletando o produto em faixas de temperatura com amplitude de 20°C, com início em 90°C e término em 450°C. O maior rendimento foi obtido entre 290 e 310°C (WEI et al. 2010), que está no intervalo de maior degradação das hemiceluloses (Figura 7). Em outro experimento, o efeito da temperatura foi avaliado na geração de produtos de pirólise de caule de algodão. O rendimento em extrato pirolenhoso na temperatura de 300°C foi de 31,21%. Ao aumentar a temperatura para 350; 400; 450; 500 e 550°C o rendimento foi para 34,05; 39,42; 38,51; 39,17 e 39,22%, respectivamente. Ou seja, pouca alteração no rendimento ocorreu acima da temperatura de 300°C e nenhuma alteração ocorreu acima de 400°C (CHENG et al., 2021b). Esses dois experimentos indicam que a maior parte do extrato pirolenhoso é proveniente da degradação das hemiceluloses, sendo a segunda fase de degradação da madeira a mais importante para o rendimento em extrato pirolenhoso.

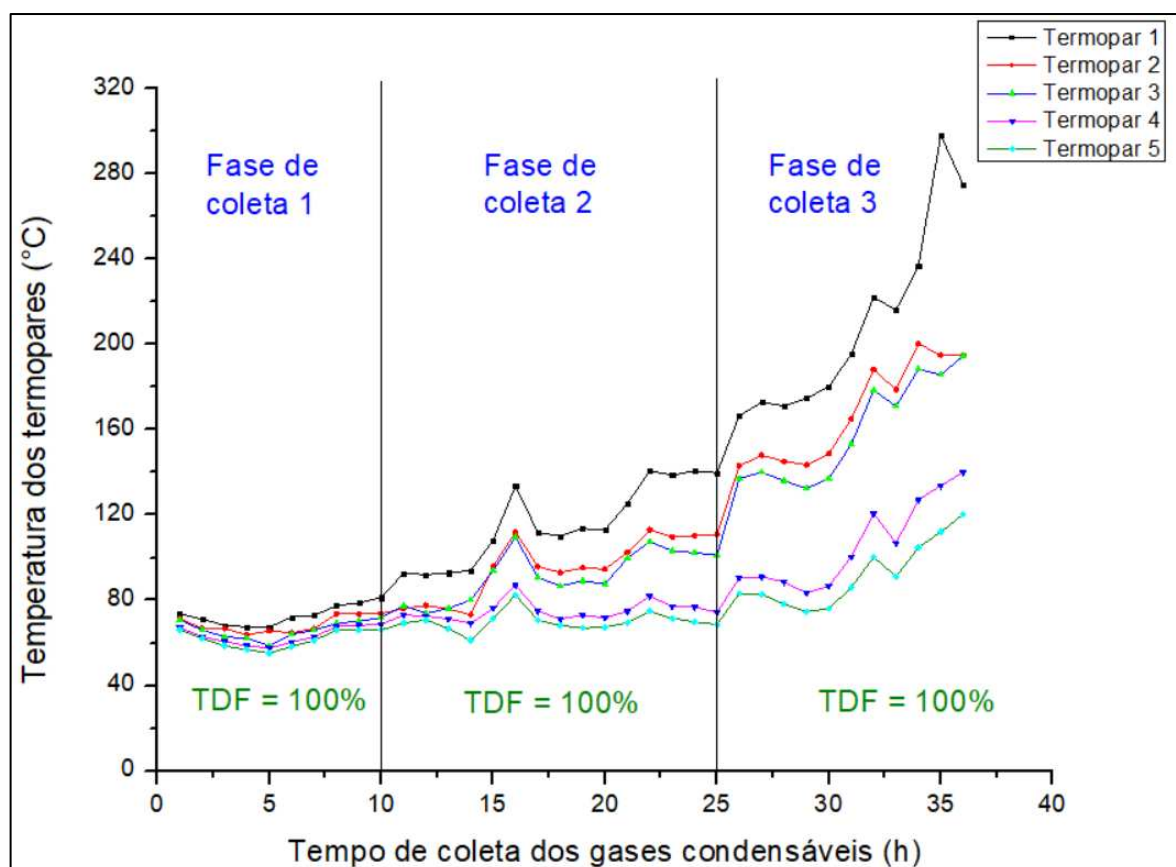
A terceira fase de carbonização (291-366°C) teve duração de 20h, o que equivale a 34% do tempo total de carbonização, sendo 2,2 vezes maior que a segunda fase. Essa fase corresponde a faixa de degradação da celulose, cuja resistência a degradação térmica é maior que das hemiceluloses. Além disso, o teor de celulose na madeira (45,2%) é cerca de duas vezes maior que o teor de hemicelulose (21,7%). Isso explica o maior tempo destinado para as reações dessa fase (OLIVEIRA et al., 2013).

O tempo da quarta fase de carbonização (366-419°C) foi de 17h, 29% do tempo total de carbonização. Nessa fase ocorre maior taxa de degradação da lignina (EL MOUSTAKIN et al., 2018; YU et al., 2021). Como consequência da degradação da lignina, há maior liberação de compostos fenólicos (CHENG, J. et al., 2022). Logo as reações que ocorrem nessa fase tendem a aumentar o teor de compostos fenólicos no extrato pirolenhoso.

5.2.2. Perfil térmico do sistema de coleta dos gases

Na Figura 9 encontra-se o perfil térmico do sistema de condensação e coleta do extrato pirolenhoso. Nas três fases de coleta, foram observadas Temperatura Dentro da Fase (TDF) de 100%, ou seja, em nenhum momento os gases coletados obtiveram temperatura fora da faixa estabelecida como parâmetro de obtenção do extrato pirolenhoso, sendo elas: Fase de coleta 1 de 65 a 85°C, Fase de coleta 2 de 85 a 150°C e Fase de coleta 3 (acima de 150°C).

Figura 9. Temperaturas dos termopares inseridos ao longo do condensador para recuperação do extrato pirolenhoso.



A coleta dos gases condensáveis teve início quando já havia decorridos 21 horas de carbonização (final da segunda fase de carbonização). Neste momento, a temperatura dos gases na saída da chaminé atingiu a temperatura inicial estabelecida para coleta na fase de 65 a 85°C.

A temperatura inicial, medida no termopar 1, da primeira fase de coleta dos gases condensáveis, foi de 74°C e atingiu a temperatura de 80°C, com temperatura média de 73°C. Nesta fase de coleta, que teve duração de 10 h, observou-se discreta variação da temperatura ao longo do sistema de condensação dos gases e da duração da fase, o que pode estar relacionado

com um baixo fluxo de gases, além do caráter endotérmico relacionado à secagem da madeira (OLIVEIRA et al., 2013) e degradação das hemiceluloses.

A temperatura da fase de coleta 2 variou entre 80 e 140°C, com temperatura média de 116°C e duração de 15 horas, sendo resposta, principalmente, da terceira fase da carbonização da madeira. A variação da temperatura em função do tempo nessa fase foi maior que a observada para a fase 1, o que pode estar relacionado com maior fluxo de gases e degradação da celulose. De fato, acima de 300°C, há grande liberação de gases, devido ao aceleração das reações de decomposição da madeira (PEREIRA, B. et al., 2017). Nos estudos de termogravimetria (Figura 7) nota-se que houve uma degradação de 54,5% da madeira acima de 300°C, correspondendo a degradação dos carboidratos. Além disso, observa-se considerável diferença de temperatura entre os termopares, com a temperatura diminuindo ao longo do condensador, indicando que os gases foram se resfriando ao entrar em contato com a superfície do condensador, trocando energia com o meio, como era esperado.

A terceira fase de coleta dos gases teve início quando a temperatura do termopar 1 atingiu 140°C e finalizou-se quando a temperatura alcançou 273°C, totalizando 11 horas. A diferença de temperatura entre os termopares se acentuou e o aumento da temperatura dos gases em relação ao tempo, para essa fase, foi ainda maior que o da segunda fase de coleta. Além de alta vazão de gases, maiores temperaturas também podem estar relacionadas à maior número de reações exotérmicas, que prevalecem na terceira e quarta fase de carbonização (OLIVEIRA et al., 2013). Durante a terceira fase de coleta, as temperaturas mínima e máxima da copa do forno foram 368 e 400°C, respectivamente, no entanto, na porta do forno foram registrados picos de temperatura de 494°C.

5.2.3. Rendimento em produtos

Na Tabela 4 encontram-se dispostos os rendimentos gravimétricos dos produtos da carbonização.

Tabela 4. Produtos da carbonização da madeira de *Eucalyptus urophylla*.

Produtos	Rendimento (%)
Carvão Vegetal	29,92
Atiço	5,70
Finos (<10mm)	1,18
Gases condensáveis	10,36
Fase 1 de coleta (65-85°C)	3,41
Fase 2 de coleta (85-150°C)	5,58
Fase 3 de coleta (>150°C)	1,37

O rendimento em produtos sólidos da carbonização (carvão, atiço e finos), como pode ser observado na Figura 4, foi de 36,8%, semelhante ao obtido por Donato et al. (2020) (35,7%), ao carbonizar madeiras de *Eucalyptus sp.*, com diâmetro entre 7 e 12 cm, e umidade de 34%. No entanto, entre esses produtos gerados, 33,6% foram compostos por carvão, 0,23% era atiço e 1,89% era finos. O maior rendimento gravimétrico em carvão em relação ao presente trabalho é resultado de maior eficiência na conversão termogravimétrica da madeira, visto que restou apenas 0,23% de madeira semicarbonizada (atiço).

O rendimento total de gases condensáveis foi de 10,36%. De acordo com Schnitzer, (2009), em um processo de carbonização com coleta de gases condensáveis, por resfriamento ao ar, em que é utilizada tubulação vertical, similar a utilizada no presente experimento, é gerado como produto 25% de carvão vegetal e cerca de 8% de extrato pirolenhoso bruto. Pesenti (2021), utilizando o mesmo sistema para coleta do extrato pirolenhoso de *Eucalyptus grandis*, coletando a fração referente a faixa térmica de 86 a 160°C e obtiveram 4,19% de rendimento em gases condensáveis, valor comparável a fase 2 do presente experimento (5,58%).

Medeiros et al. (2020), carbonizando madeira de *Eucalyptus* em forno mufla, condensaram e coletaram o extrato pirolenhoso, utilizando condensador com circulação de água (troca de calor do tipo gás-água). Foi encontrado rendimento médio de 33% de carvão vegetal e de 44% de gases condensáveis. Além disso, verificou-se que o rendimento em gases condensáveis aumentou com a taxa de aquecimento da pirólise. Soares et al. (2015) encontraram rendimento de 32% em carvão vegetal e 41% em gases condensáveis, ao carbonizarem madeiras de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla*, utilizando condensador com circulação de água (troca de calor do tipo gás-água).

Nos processos conduzidos em forno mufla, a madeira a ser carbonizada é enfiada livre de umidade, com sistema alotérmico de fornecimento de energia para o processo, controle automático da temperatura, ou seja, mais eficiente que os sistemas utilizados pelos produtores e testado neste experimento. Logo, salienta-se que há espaço para melhoria dos sistemas de condensação adaptados aos fornos de alvenaria, buscando melhorar a eficiência de em termos

de rendimento. Além disso, durante as primeiras 21 horas de carbonização (36% do tempo total de carbonização), em que a temperatura dos gases está abaixo de 65°C, os gases gerados pelas reações de pirólise são incinerados na câmara de combustão. Nos processos conduzidos em mufla, a coleta é realizada desde o início da liberação de gases, o que favorece o aumento do rendimento.

De forma a aumentar o rendimento em gases condensáveis e conseqüentemente em extrato pirolenhoso, parra trabalhos futuros, modificações no sistema de condensação podem ser realizadas, como por exemplo, a substituição da tubulação em PVC por tubulação em aço inoxidável. Este tipo de material favoreceria a troca de calor, resfriando de forma mais rápida os gases e reduzindo a perda de gases condensáveis para a atmosfera.

A relação rendimento/hora em extrato pirolenhoso da primeira, segunda e terceira fase foi 0,32; 0,37 e 0,12, respectivamente. Pode-se observar que o maior rendimento da fase 2 está relacionado a maior taxa de reações de degradação da madeira. De fato, entre 250 e 400°C, foi observado perda de massa de 72,85%, correspondendo principalmente a degradação da holoceluloses (Figura 6), cujo teor encontrado na madeira foi de 63,8% (Tabela 3).

O baixo rendimento da fase de coleta 3 correlaciona-se com a taxa de degradação da madeira relacionada a fase de fixação de carbono, em que são observadas poucas perdas de massa relacionada a essa fase (Figura 7). Logo, a melhor fase de coleta, destinada a maximizar o rendimento em extrato pirolenhoso por hora de coleta é a fase 2.

5.3. Caracterização do carvão vegetal

Na tabela 5 são apresentadas as propriedades do carvão vegetal obtido no sistema fornos-fornalha adaptado para coleta dos gases condensáveis.

Tabela 5. Valores médios das propriedades do carvão vegetal.

Propriedade	Valor experimental
Materiais Voláteis (%)	17,77
Cinzas (%)	0,7
Carbono fixo (%)	81,53
PCS (kcal/kg)	7642
C (%)	85,2
N (%)	0,09
H (%)	2,30
O (%)	12,41
H/C	0,027
O/C	0,15

A composição química imediata do carvão vegetal foi similar ao observado no experimento de Damásio et al. (2015), ao avaliarem as propriedades do carvão produzido no sistema fornos-fornalha com controle de temperatura. Por sua vez, o poder calorífico superior ficou relativamente abaixo do observado pelos autores (8114 kcal.kg⁻¹). Era de se esperar que os valores fossem semelhantes, visto que o poder calorífico superior tem relação direta com teor de carbono fixo (NEVES et al., 2011; REIS et al., 2012).

Comparando-se a composição elementar do carvão obtido no presente experimento com a composição do carvão obtido por Soares, V. et al. (2014), cujo carbono fixo foi de 77%, observa-se que o carvão do presente estudo se encontra mais carbonizado. Isso se torna mais evidente ao avaliar a relação H/C, O/C, do presente trabalho com o dos autores que encontraram 0,042 e 0,21 para as respectivas propriedades, visto que durante a pirólise ocorre a formação de estruturas condensadas de carbono e concentração de anéis aromáticos (LIU, Z. et al., 2018). Essa maior carbonização está relacionada principalmente a diferença de processos, visto que o processo de carbonização em mufla é mais controlado que o processo em forno-piloto.

Ramos et al. (2021) carbonizaram três clones híbridos de *Eucalyptus urophylla* × *Eucalyptus grandis*, utilizando um forno com as mesmas dimensões do forno utilizado nesse experimento. A temperatura máxima de carbonização foi de 380°C e o tempo de duração de carbonização foi de aproximadamente 43 horas. Os autores obtiveram carvão vegetal com teor de carbono fixo de 70,9; 71,3 e 70,6% para os três clones carbonizados.

Costa et al. (2024) carbonizaram madeira de *Eucalyptus* sp., também utilizando um forno com as mesmas dimensões do utilizado nesse experimento. O carvão vegetal, obtido em diferentes temperaturas finais de carbonização, apresentaram teor de carbono iguais a 77,3; 82,9; 84,9 e 87,9% para as temperaturas finais de 340, 380, 420 e 460°C, respectivamente. A carbonização em temperaturas mais elevadas permite maior degradação das holoceluloses, com conseqüente redução do teor de oxigênio e hidrogênio e concentração de carbono (CARNEIRO et al., 2013; TOMCZYK et al., 2020; COSTA et al 2024). No entanto, altas temperaturas tendem a causar perda da densidade e da resistência mecânica do carvão, limitando seu uso como bio-redutor na siderurgia (DIAS JÚNIOR et al., 2020).

5.4. Propriedades do extrato pirolenhoso

5.4.1. Composição química (CG-EM)

Os constituintes químicos identificados por CG-EM nos extratos pirolenhosos, bem como suas porcentagens relativas em cada amostra, são apresentados na Tabela 6. Como pode ser observado, os compostos químicos foram divididos em 3 grandes categorias, sendo elas os derivados fenólicos, os derivados de carboidratos e ácidos graxos. A categorização dos compostos em famílias é normalmente utilizada, devido à facilidade de se comparar grupos de espécies com origem e propriedades semelhantes, ao invés de dezenas de espécies distintas (GARCIA-PEREZ et al., 2007).

Não foram encontrados HPAs na composição química (Tabela 6) dos extratos pirolenhosos avaliados. Durante a coleta dos extratos pirolenhosos, os compostos de maior massa molecular e hidrofóbicos se separam mais rapidamente por decantação do que os compostos de menor massa molecular (HIROHATA et al., 2008). Além de alta massa molecular, os HPAs possuem baixa polaridade. Sendo assim, o alto teor de água nos extratos pirolenhosos pode ter favorecido a incorporação dos HPAs no alcatrão sedimentado (FABBRI et al., 2010).

Siringol e catecol foram os principais derivados fenólicos encontrados em todas as unidades amostrais. O catecol é um produto de degradação do guaiacol, o qual, juntamente com o siringol, compõe os principais compostos marcadores de lignina (ASMADI et al., 2011; KIBET et al., 2012). Os ácidos graxos observados podem ser provenientes de extrativos lipofílicos constituinte da madeira (OHRA-AHO et al., 2022). Entre os derivados de carboidratos (Tabela 6), destacam-se com maior área percentual o levoglucosano e o 1,2,5-pentanotriol. Os cromatogramas dos extratos pirolenhosos das 3 fases de coleta, armazenados por 0 dias estão no Apêndice C.

Tabela 6. Compostos químicos identificados por CG-EM em função da Fase de coleta e do tempo de armazenamento.

Classe	Composto	Fase de coleta 1								Fase de coleta 2							Fase de coleta 3								
		M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Derivados Fenólicos	fenol	0,97	0,29	1,15	0,4	---	0,39	0,44	1,02	2,18	0,43	0,91	---	0,6	0,81	0,64	0,64	1,85	1,14	1,47	1,17	0,89	0,85	0,49	1
	o-Cresol	0,31	0,11	0,31	0,15	---	0,12	---	---	0,5	---	---	---	0,18	0,21	---	---	0,47	0,27	0,29	0,27	---	0,16	---	---
	p-Cresol	---	---	0,89	0,3	0,16	0,45	---	---	1,04	0,53	0,4	0,48	0,49	0,63	0,37	0,43	1,07	0,77	0,79	0,64	0,44	0,48	---	---
	m-Cresol	0,86	0,31	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,28	0,47
	Guaiacol	1,47	0,32	0,88	0,64	0,27	0,41	---	0,9	1,07	---	0,87	0,49	0,31	0,5	---	0,54	1,01	0,22	---	0,66	---	0,21	---	---
	Catecol	7,3	5,22	9,45	5,28	4,69	5,79	7,39	5,11	9,56	7,57	6,79	6,62	8,24	8,11	12,76	10,95	10,5	10,8	9,63	9,4	10,16	9,5	12,55	14,05
	3-Metilcatecol	2,97	2,37	3,07	1,83	1,41	1,67	2,1	2,12	3,62	3,14	2,14	2,56	3,04	2,68	3,97	3,45	3,44	3,43	2,8	2,88	2,87	2,87	3,44	3,82
	Siringol	10,68	8,36	9,48	7,85	6,25	8,69	11,22	10,02	7,36	8,29	10,18	9,2	7,89	9,95	14,43	12,72	7,17	7,01	5,97	5,83	5,09	7,31	7,66	7,77
	4-Metilcatecol	2,74	2,24	3,36	---	1,75	---	---	1,77	3,71	3,03	2,59	---	2,69	---	---	---	3,72	3,62	3,11	2,55	2,87	---	2,07	---
Hidroquinona	0,77	0,94	0,77	0,7	---	0,7	0,96	0,79	0,78	1,05	---	---	1,06	0,77	1,08	1,1	0,84	0,92	---	0,86	0,91	0,88	1,07	0,82	
Derivados de carboidratos	Propileno glicol	---	---	---	---	---	0,22	---	---	---	---	---	---	---	0,32	---	---	---	---	0,24	---	0,32	---	0,63	
	Ácido (E)-2-Pentenoico	---	---	---	---	---	---	---	---	0,21	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,11	---	---	---	
	Ácido Láctico	0,28	0,48	0,47	0,87	0,77	0,94	0,95	1,23	0,67	0,54	0,81	---	0,77	0,86	0,71	0,58	0,69	0,78	0,92	0,76	1,2	1,12	0,82	1,06
	Ácido Glicólico	2,16	2,9	3,14	3,89	4,21	5,25	5,2	6,25	2,97	2,05	5,95	3,14	3,3	4,2	3,38	2,79	2,92	3,26	3,7	3,72	5,09	4,82	3,19	3,83
	Ácido 2-Propenoico	---	---	---	---	---	0,2	---	0,36	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	Ácido Levulínico	---	---	---	---	---	1,98	2,14	1,56	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	Ácido 2-Hidroxibutírico	---	---	---	---	---	---	---	0,6	---	---	---	0,48	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	Ácido 4-Hidroxibutanoico	---	1,54	2,25	1,56	1,15	1,23	---	1,81	---	1,49	2,04	1,55	1,22	1,66	---	1,69	---	1,48	2,42	2,45	3,13	3,53	2,25	3,24
	Maltol	1,84	1,59	1,74	1,56	1,43	1,81	2	2,28	---	1,51	1,68	1,67	1,77	1,93	2,17	2,05	2,00	1,89	2	1,78	1,73	1,68	1,77	1,85
	Glicerol	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,11	---	---	---	---	---	---	---	0,21	0,31	0,34	---	---
	Ácido Butanedioico	---	---	---	---	0,76	---	---	---	---	0,9	---	1,26	1,01	---	---	---	---	---	---	---	1,21	---	---	---
	Ácido Metilsuccínico	---	1,31	1,5	1,29	1,44	1,41	1,67	1,54	2,33	2,97	0,58	2,95	3,01	2,38	3,26	2,89	2,14	2,63	2,75	2,99	3,49	3,47	3,43	3,35
	Ácido Pentanedioico	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,5	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	Ácido Butanoico	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,42	---	1,12	---	0,66	---	---	1,03	1,79	---	2,66	2,31	1,74	---	---
	1,2,4-Butanetriol	---	---	---	0,84	---	---	---	---	---	---	---	---	0,84	---	---	---	---	---	2,57	---	---	---	2,01	1,48
1,2,5-Pentanetriol	7,39	9,37	12,98	8,33	10,09	3,89	---	4,12	11,38	11,38	9,76	10,86	10,16	6,07	5,47	8,33	14,53	14,69	17,41	15,64	17,42	17,12	14,47	18,41	
Levoglucosano	11,99	15,21	8,27	11,68	16,09	10,33	19,65	13,69	6,49	11,6	12,47	10,25	10,51	7,71	14,84	12,8	4,55	4,98	4,75	5,01	6,32	5,97	7,36	6,93	
Ácidos graxos	Ácido Palmítico	---	---	---	0,27	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
	Ácido (Z, Z)-9,12-Octadecadienoico	---	---	---	0,34	---	2,74	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
	Ácido (E)-9-Octadecenoico	---	---	---	0,57	2,66	3,91	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,29	---	
Área Total de compostos identificados		51,73	52,56	59,71	48,35	53,13	52,13	53,72	56,27	53,87	56,9	57,17	52,74	57,09	49,95	63,08	60,96	57,93	59,68	60,58	59,83	65,44	62,66	62,86	68,71

*M0 = período de armazenamento 0, M1 = período de armazenamento 1, ..., M7 = período de armazenamento 7

O levoglucosano é um produto da despolimerização da celulose (ZHANG, X. et al., 2013; YANG et al., 2020). O 1,2,5-pentanotriol já foi reportado como produto da hidrogenação catalítica do álcool furfurílico (TONG et al., 2021; GRANCHAROV et al., 2023) e hidrogenólise do álcool tetrahydrofurfurílico (SOGHRATI et al., 2017) que, por sua vez, também pode ser produzido a partir do álcool furfurílico (LAN et al., 2021). Tong et al. (2021) obtiveram 1,2,5-pentanotriol passando pelo intermediário álcool diidrofurfurílico seguido pelo intermediário 1,5-di-hidroxi-2-pentanona. Por sua vez, Grancharov et al. (2023) relataram a formação do composto 6-hidroxi-(2*H*)-piran-3(6*H*)-ona (intermediário de Achmatowicz).

O álcool furfurílico, produto da hidrogenação catalítica do furfural (NAGAIHAH et al., 2024) é um intermediário na síntese de diversos outros produtos como 2-metilfurano, 2-metiltetrahydrofurano, 1,5-pentanodiol, 1,2-pentanodiol (PENG et al., 2023). O furfural, por sua vez, por meio de reações de pirólise, pode ser gerado a partir das hemiceluloses (PATWARDHAN et al., 2011) e da celulose (WANG, S. et al., 2012; HU, B. et al., 2018). Em reações de pirólise, o levoglucosano pode ser convertido em furfural por meio de desidratação, em que são perdidas duas moléculas de água e uma de formaldeído (ZHOU et al., 2023).

Em um experimento de pirólise de celulose (ZHANG, C et al., 2021), com temperaturas variando de 200 a 800°C, a pirólise extensiva da celulose iniciou-se a 300°C e atingiu o máximo a 450°C. Em temperaturas mais baixas, foram formados o levoglucosano (LG) e o 1,4:3,6-dianidro- α -D-glucopiranos (DGP), que atingem seu máximo em 300°C. À medida que a temperatura aumentou, a presença de levoglucosano e DGP foi reduzindo extensivamente até atingir o mínimo em 500°C e 700°C, respectivamente. O aumento da temperatura favoreceu a formação de furanos. Furfural começou a ser gerado extensivamente a 300°C e atingiu seu máximo em 350°C e começou a reduzir gradativamente até atingir seu mínimo a 800°C. Por sua vez, álcool furfurílico aumentou gradativamente de 300°C a 650°C, passando a reduzir até atingir o mínimo em 800°C. Outros furanos, com considerável abundância e seus derivados, também foram favorecidos pelo aumento da temperatura (ZHANG, C. et al., 2021).

Foi observado que, à medida que a temperatura de pirólise aumentou, reduziu-se o teor de levoglucosano e aumentou o teor de 1,2,5-pentanotriol. Pode-se supor que o 1,2,5-pentanotriol tenha sido formado a partir da desidratação do levoglucosano em furfural, com posterior hidrogenação, tendo o álcool furfurílico como intermediário. O aumento da temperatura pode ter favorecido a formação do 1,2,5-pentanotriol a partir do levoglucosano, que se manteve estável em temperaturas inferiores.

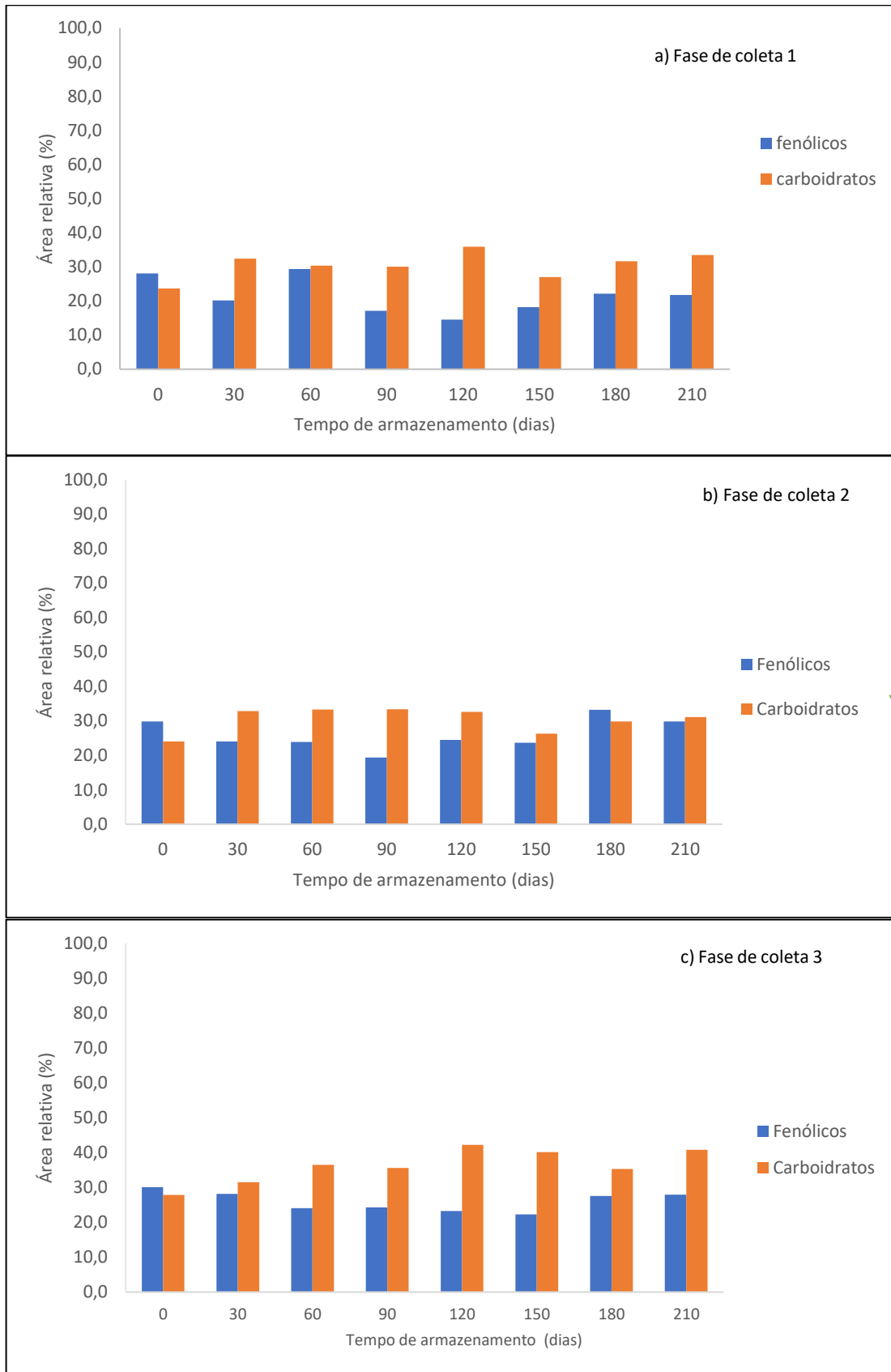
Na Fase de coleta 1, a porcentagem de siringol foi maior que a de catecol em todos os tempos de armazenamento avaliados. Essa proporção foi se alterando com o aumento da

temperatura de coleta, de modo que na Fase 3 a porcentagem de catecol foi maior que a porcentagem de siringol em todos os tempos de armazenamento. Guo et al. (2021) observaram redução da porcentagem relativa de siringol e aumento da porcentagem de catecol com o aumento da temperatura de pirólise. Essa tendência está condizente com o reportado por Martínez et al. (2019), que observaram que, na degradação térmica de diferentes compostos provenientes de lignina provenientes de sementes de uva, o pico de degradação dos guaiacóis ocorreu na temperatura de 450°C, enquanto o pico de degradação dos siringois foi observado na temperatura de 350°C. Isso indica que os guaiacóis são mais estáveis termicamente que os siringois, ou seja, se degradam em temperaturas maiores. O principal composto fenólico encontrado por Oramahi et al. (2024), ao carbonizar madeiras de *Terminalia catappa*, foi o guaiacol. O composto foi encontrado com área percentual de 24,85%, 25,6% e 25,26%, quando o extrato pirolenhoso foi obtido na temperatura final de carbonização de 400°C, 425°C e 450°C, respectivamente.

A área relativa total média de compostos identificados foi de 53,45%, 56,47% e 62,21% para as fases de coleta 1, 2 e 3, respectivamente. Pode-se observar que a quantidade de compostos identificados aumentou com o aumento da temperatura de coleta dos extratos pirolenhos. A quantidade de compostos quantificados (tabela 6) flutuou ao longo do tempo para as 3 fases de coleta, podendo a redução ser consequência da hidrólise de compostos suscetíveis (REN et al., 2018) e o aumento ser consequência da formação de novos compostos oriundos da despolimerização de oligômeros de carboidratos e lignina presentes no meio (ALSBOU e HELLEUR, 2014). De fato, no trabalho realizado por Kim et al (2012), em que foi avaliado o efeito do armazenamento do bio-óleo em suas propriedades, os autores verificaram que os teores de vários derivados de carboidratos e lignina aumentaram e depois reduziram ao longo do tempo de armazenamento.

A Figura 10 mostra a variação dos componentes fenólicos e derivados de carboidratos, em termos de área percentual, obtidas pela análise de CG-EM, presentes no extrato pirolenhoso durante o período de armazenamento em função das 3 fases de temperatura para sua coleta.

Figura 10. Variação da área percentual relativa dos grupos químicos do extrato pirolenhoso ao longo do tempo de armazenamento.



Na figura 10 é possível observar que para as 3 fases de coleta, a porcentagem relativa de derivados fenólicos flutuou ao longo do tempo de armazenamento, com maior tendência de decréscimo nos primeiros meses e tendência de aumento nos últimos meses. Flutuações da porcentagem de derivados fenólicos também foram observadas em outros trabalhos (MENG et al., 2015; BHATNAGAR et al., 2021) ao avaliarem a estabilidade de bio-óleo em testes de envelhecimento. No trabalho realizado por Alsbou e Helleur (2014), observaram aumento de derivados fenólicos provenientes da despolimerização de oligômeros de lignina ao longo tempo. Por sua vez, Sui et al. (2023) observaram que a porcentagem de compostos fenólicos reduziu ao longo do tempo de armazenamento, como resultado de reações de polimerização entre si e com outros grupos funcionais.

Comportamento de flutuações na porcentagem de carboidratos também foi observado no presente estudo. O aumento dos compostos derivados de carboidratos, dentre eles o levoglucosano, está relacionado a decomposição de oligômeros de celulose em meio aquoso (ALSBOU e HELLEUR, 2014). Com o envelhecimento adicional, os derivados de carboidratos podem reagir formando compostos de menor massa molecular ou passar por reações de polimerização, com conseqüente aumento no número de compostos de maior massa molecular (HU, X et al., 2013).

A porcentagem relativa de derivados fenólicos, apresentou tendência de decaimento entre 0 e 120 dias para a Fase de coleta 1 (Figura 10a), 0 e 90 dias para a Fase de coleta 2 (Figura 10b) e 0 e 60 dias para a Fase de coleta 3 (Figura 10c). Para a Fase 3, a porcentagem de derivados fenólicos permaneceu praticamente constante entre 60 e 150 dias, aumentando novamente entre 150 e 180 dias e permanecendo estável entre 180 e 210 dias. Tanto para a Fase 1 como para a Fase 2, observou-se aumento nas porcentagens de área relativa, logo após estas atingirem o valor mínimo aos 120 e 90 dias, respectivamente. Vale destacar que aos 120 dias, para as fases 1 e 3, o teor de fenóis atingiu o valor mínimo e teor de carboidratos atingiu o valor máximo. Para a fase 2, essa relação carboidratos/fenóis foi alcançada aos 90 dias.

Líquidos de pirólise não são produtos termodinâmicos e, por conseqüência, as reações que acontecem durante o armazenamento tendem a gerar produtos mais estáveis, de modo a atingir um equilíbrio termodinâmico (YANG, et al., 2015; ALSBOU e HELLEUR, 2014). No entanto, durante todo o tempo de armazenamento, houve deposição de alcatrão nas paredes e nos fundos dos frascos e variações nas porcentagens relativas dos componentes aconteceram ao longo do tempo, como observado na Tabela 6. Os carboidratos podem gerar aldeídos e cetonas que podem reagir entre si e com derivados fenólicos provenientes da lignina, gerando produtos

de alta massa molecular com consequente deposição nos fundos e laterais dos recipientes (MENG et al., 2014; STANKOVIKJ et al., 2016; BLACK e FERRELL; 2020).

5.4.2. Fenólicos totais

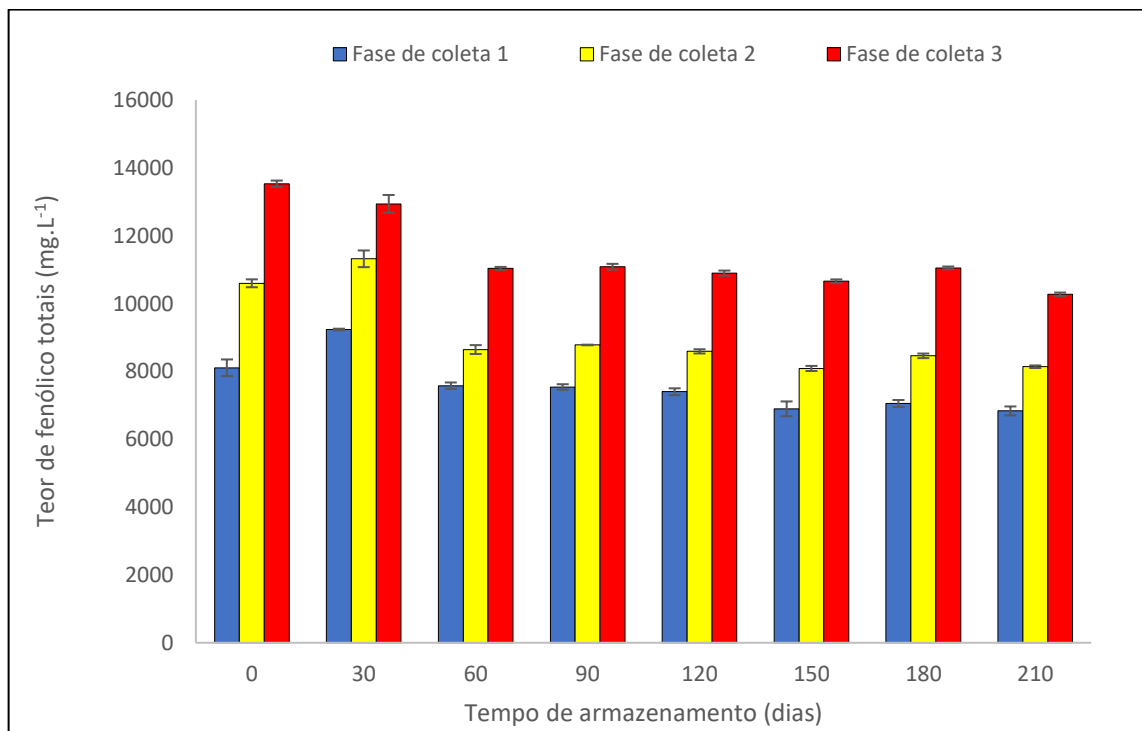
Os teores de fenólicos totais foram determinados utilizando-se o método de Folin-Ciocauteau e os resultados estão apresentados na Tabela 7 e na Figura 11. Curvas padrões foram construídas e encontram-se apresentadas no Apêndice A.

Tabela 7. Valores médios de Teor de fenólicos totais (mg. L^{-1}) em função da fase de coleta e tempo de armazenamento do extrato pirolenhoso.

Fase de Coleta	Tempo de armazenamento (dias)							
	0	30	60	90	120	150	180	210
1	8108,4cB	9234,9cA	7579,1cC	7541,4cC	7401,6cC	6898,0cD	7054,6cD	6835,7cD
2	10599,2bB	11321,3bA	8645,8bC	8780,3bC	8592,0bC	8087,9bD	8460,0bC	8139,3bD
3	13532,9aA	12940,6aB	11039,4aC	11086,3aC	10898,0aC	10658,2aD	11052,5aC	10275,4aD

*Médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste Scott Knott, 95% de probabilidade

Figura 11. Teor de fenólicos totais em função da temperatura de coleta e do tempo de armazenamento do extrato pirolenhoso.



Conforme pode ser observado na Tabela 7, independentemente do tempo de armazenamento, os extratos pirolenhosos, Fase de coleta 1, apresentaram menor teor de fenólicos totais (6836 - 9234 mg. L⁻¹), os extratos pirolenhosos da fase 2 de coleta apresentaram teores intermediários (8088 – 11321 mg. L⁻¹) e os da fase 3 (10275 – 13534 mg. L⁻¹) apresentaram os maiores teores. Essa tendência está coerente com os valores de porcentagem relativa de derivados fenólicos obtidos por CG-EM, comparando-se as 3 fases de temperatura de coleta. Tendência semelhante foi observada por Wu et al., (2015) ao avaliarem as propriedades de extratos pirolenhosos obtidos a partir de diferentes resíduos de biomassa. De fato, ao aumentar a temperatura de pirólise, eleva-se a taxa de degradação da lignina e consequentemente aumenta a taxa de formação dos produtos fenólicos (LU, X. et al., 2019).

O teor de fenólicos totais, independente do tratamento aplicado, ficou acima do observado para o extrato pirolenhoso comercial usado como testemunha (6286 mg. L⁻¹). Cândido et al. (2023a) analisaram 2 amostras comerciais de extrato pirolenhoso obtidas no mercado brasileiro, provenientes de pirólise em fornos de alvenaria em temperatura de coleta de 85 a 150°C. Os autores verificaram que o extrato pirolenhoso de *Eucalyptus urograndis* apresentou teor de fenólicos totais de 0,4%, o que, convertendo para mg. L⁻¹ e levando em consideração a densidade encontrada pelos autores, corresponde a 4040 mg. L⁻¹. Para o extrato pirolenhoso de Acácia negra, os autores obtiveram valor médio de 7373 mg. L⁻¹.

Para as três fases de coleta do extrato pirolenhoso, observou-se redução no teor de fenólicos totais entre 0 e 60 dias de armazenamento. Para as fases de coleta 1 e 2, antes de reduzir, houve aumento no teor de fenóis entre 0 e 30 dias. O aumento do teor de fenólicos totais com o tempo de armazenamento, também observado entre 150 e 180 dias, independente da fase de coleta, pode estar relacionado a reações de hidrólise ácida de ligações do tipo aril-éter em oligômeros de lignina, formando novos grupos fenólicos (CHENG, J. et al., 2021a; EVSTIGNEYEV et al., 2020). Após 30 dias de coleta, acredita-se que o composto levoglucosano pode ter atuado como interferente, contribuindo positivamente para o teor de fenólicos totais (ROVER e BROWN; 2013), visto que foi observado aumento na porcentagem relativa de levoglucosano, (Tabela 6), no entanto não foi observado aumento na área percentual relativa de fenólicos por CG-EM (Figura 10).

A redução de fenóis totais até os primeiros 60 dias de armazenamento, fase 1, foi de 6,5%, enquanto nas fases 2 e 3 de coleta, ambas tiveram redução média de 18,4%, no mesmo período. Entre 60 e 210 dias de armazenamento, a redução relativa de fenóis totais foram de 9,8%, 5,9% e 6,9%, para as fases de coleta 1, 2 e 3, respectivamente. A redução de fenólicos nos extratos pirolenhosos pode estar associado a reação com furanos, provenientes de

carboidratos (HU, X. et al., 2013). Essa redução não é desejada, visto que se trata da perda de componentes com potencial atividade biológica.

5.4.3. Índice de acidez e pH

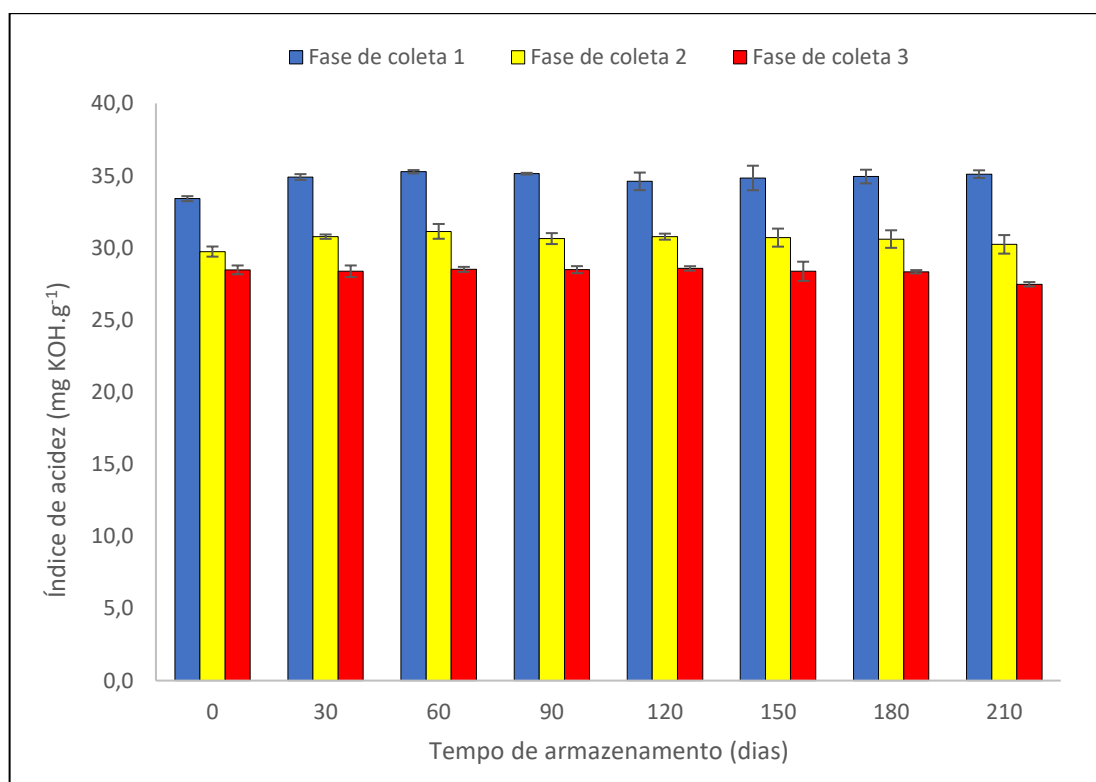
Na Tabela 8 e na Figura 12 são apresentados os valores médios de índice de acidez do extrato pirolenhoso em função das fases de coleta e do tempo de armazenamento.

Tabela 8. Valores médios de Índice de acidez (mg KOH.g^{-1}) em função da fase de coleta e tempo de armazenamento do extrato pirolenhoso.

Fase de Coleta	Tempo de Armazenamento (dias)							
	0	30	60	90	120	150	180	210
1	33,4aB	34,9aA	35,3aA	35,1aA	34,6aA	34,8aA	34,9aA	35,1aA
2	29,7bB	30,8bA	31,1bA	30,6bA	30,8bA	30,7bA	30,6bA	30,2bB
3	28,5cA	28,4cA	28,5cA	28,5cA	28,6cA	28,4cA	28,3cA	27,5cB

*Médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste Scott Knott a 95% de probabilidade.

Figura 12. Índice de acidez do extrato pirolenhoso em função da fase de coleta e tempo de armazenamento.



O índice de acidez dos extratos, fase de coleta 1, variou entre 33,4 mg (KOH).g⁻¹ (0 dias) e 35,27 mg (KOH).g⁻¹ (60 dias) . Para a fase de coleta 2, a variação foi de 29,73 mg (KOH).g⁻¹ (0 dias) a 31,13 mg (KOH).g⁻¹ (60 dias). Para a fase de coleta 3, foi observada variação entre 27,47 (210 dias) e 28,57 (120 dias) mg (KOH).g⁻¹. O índice de acidez do extrato pirolenhoso comercial (Testemunha) foi 40,95 foi mg (KOH).g⁻¹, superior ao de todas as fases de coleta, independentemente do tempo de armazenamento.

O índice de acidez diminuiu com o aumento da fase de temperatura de coleta, independentemente do tempo de armazenamento. Tendências semelhantes foram observadas por Wu, Q. et al. (2015), ao pirolisarem várias biomassas em diferentes temperaturas. Os principais ácidos encontrados pelos autores foram o ácido acético e o propiônico. Park et al. (2017) verificaram que 54% dos ácidos tituláveis da fração aquosa do bioóleo provém do ácido acético, enquanto 27% são devidos ao ácido propiônico.

O ácido acético é derivado principalmente da degradação dos grupos acetil ligados as xilanas (WANG, S. et al., 2013), componentes estruturais que se degradam em temperaturas mais baixas (HU, S. et al.,2022), o que explica a origem da maior acidez em temperaturas inferiores. No entanto, ressalta que o ácido acético e o propiônico não foram detectados por GC-EM no atual experimento. Aggio et al., (2016) relataram perda de ácidos por liofilização ao fazer a análise por CG-EM, o que pode explica a ausência dos mesmos. Isso porque compostos solúveis em água ficam menos retidos na matriz sólida do material liofilizado (FLINK e GEJL-HANSE, 1972). Além disso, em um experimento realizado por Gero e Smyrill (1982), foi demonstrado que maior teor de sólidos (dextrano) favorece a retenção de ácidos. Sendo assim, altos percentuais de água nas amostras, também podem ter favorecido a perda dos ácidos no processo de liofilização.

Cândido et al. (2023) avaliaram a composição química de um extrato pirolenhoso de eucalipto, obtido por método similar ao do presente estudo. Os autores utilizaram como solvente de extração o éter metil-terc-butílico (MTBE). Foi encontrado ácido acético em área absoluta de $1,8 \cdot 10^5$. De acordo com os autores, o ácido acético é o principal componente do extrato pirolenhoso.

O principal ácido encontrado nos extratos do presente experimento, conforme análise por CG-EM (Tabela 6), foi o ácido glicólico, cuja área relativa variou de 2,16 a 6,25% na fase de coleta 1, sendo essa variação linear com o tempo de armazenamento. As variações foram de 2,97 – 5,95 e 2,92 – 5,09% para as fases de coleta 2 e 3, respectivamente, variações estas que não foram lineares com o tempo de armazenamento. O ácido glicólico, juntamente com o ácido láctico, este por sua vez encontrado em menor quantidade no presente experimento, são

hidroxiácidos que foram relatados como produtos de reação retro-aldólicas, a partir da glicose, no trabalho realizado por Carnaroglio et al. (2015). Uma via de produção da glicose é a hidrólise do levoglucosano, catalisada por íons H^+ já presentes no meio, provenientes da dissociação de ácidos carboxílico, tais como ácido acético e propiônico. A degradação de carboidratos pode acelerar a produção de ácidos (HU, X. et al., 2013; REN et al., 2018), o que pode explicar o aumento linear da formação de ácido glicólico ao longo do tempo de armazenamento, para a fase 1, que inclusive apresentou maior índice de acidez.

O índice de acidez do extrato pirolenhoso comercial foi $40,95 \text{ mg.g}^{-1}$, superior aos observados neste estudo, independente da fase de coleta. Esse extrato pode ser proveniente de baixas temperaturas de coleta. Xue et al. (2022), após avaliarem extratos pirolenhosos de ramos de *Eucommia ulmoides* Oliver (EUO) pirolisados na temperatura de $650 \text{ }^\circ\text{C}$, argumentaram que a atividade antimicrobiana dos extratos está relacionada ao efeito sinérgico entre ácidos e fenóis. A correlação entre o índice de acidez e o teor de fenólicos totais, no presente trabalho, foi negativa (-0,89) (Apêndice B).

De modo geral, houve poucas alterações no índice de acidez ao longo do tempo para as três fases de coleta do extrato pirolenhoso. Resultados semelhantes foram relatados na literatura, em que o teor de ácidos no bio-óleo não sofreu alterações significativas com o envelhecimento do material (CHEN et al., 2014). Para as fases de coleta 1 e 2, foi observado aumento significativo do índice de acidez entre o tempo 0 e o tempo de 30 dias (Tabela 7). Aumentos no índice de acidez podem ser decorrentes de reações de despolimerização de oligômeros de carboidratos (REN et al., 2018). Para as fases de 2 e 3 de coleta, foram observadas reduções significativas nos valores médios do índice de acidez do extrato pirolenhoso no período de 180 - 210 dias (Tabela 7). Reduções do índice de acidez podem ser consequência de reações de esterificação (LU et al., 2009).

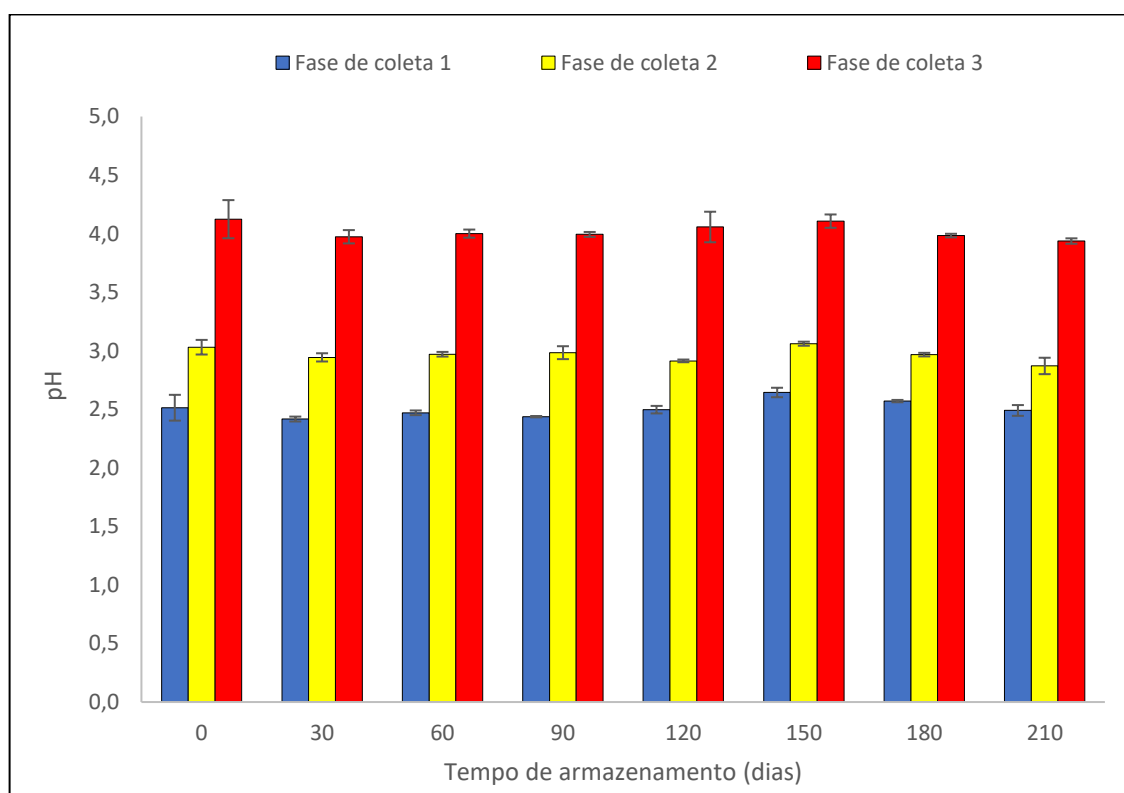
Na Tabela 9 e Figura 13 são apresentados os valores médios de pH dos extratos pirolenhosos ao longo do tempo de armazenamento em função da fase de temperatura de coleta.

Tabela 9. Valores médios de pH em função da fase de coleta e tempo de armazenamento do extrato pirolenhoso.

Fase de coleta	Tempo de armazenamento (dias)								Média
	0	30	60	90	120	150	180	210	
1	2,51	2,42	2,47	2,44	2,5	2,64	2,57	2,49	2,50c
2	3,03	2,94	2,97	2,98	2,91	3,06	2,97	2,87	2,97b
3	4,12	3,97	4,00	3,99	4,06	4,11	3,98	3,94	4,02a
Média	3,22A	3,11B	3,15B	3,14B	3,15B	3,27A	3,17B	3,10B	3,16

*Médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste Scott Knott a 95% de probabilidade.

Figura 13. pH dos extratos pirolenhosos em função da temperatura de coleta e do tempo de armazenamento.



Observa-se que, à medida que aumentou a temperatura de coleta do extrato pirolenhoso, aumentou também o pH dos extratos pirolenhosos. O pH, por ser o logaritmo negativo da concentração de íons H^+ em solução, tende a aumentar à medida que o teor de ácidos dissociáveis diminui. Logo, com a redução do índice de acidez, já era de se esperar o aumento do pH.

Comparando os resultados de pH (Figura 13) e índice de acidez (Figura 12), é possível observar que os valores de pH apresentaram relação inversa aos valores de índice de acidez,

sendo que o maior pH foi observado para a fase de coleta 3 e o menor para a Fase de coleta 1, que apresentou maior índice de acidez. De fato, observou-se uma correlação de -0,90 (Apêndice B) entre o pH e o índice de acidez. Cheng, J. et al. (2021a) também encontraram relação negativa entre o pH o teor de ácidos orgânicos para o extrato pirolenhoso obtido em diferentes temperaturas e tempos de armazenamento. O pH do extrato pirolenhoso comercial (Testemunha) foi 2,79, 6,4% menor que os extratos pirolenhosos obtidos na fase 2 e 11,2% maior em relação aos observados na fase 1 de coleta. Ressalta-se que os extratos pirolenhosos das fases de coleta 1 e 2 apresentaram pH dentro da faixa recomendada por Campos et al. (2018) para comercialização (2,0 - 3,7), não ocorrendo o mesmo com os extratos pirolenhosos da fase de coleta 3.

Na Tabela 10, são apresentados os valores médios de pKa estimados para os extratos pirolenhosos das 3 fases de coleta e da amostra comercial (Testemunha). Não foi observada relação significativa entre os valores de pKa dos extratos pirolenhosos com tempo de armazenamento, tendo efeito isolado somente da temperatura de coleta.

Tabela 10. pKa dos extratos pirolenhosos em função da temperatura de coleta.

Fase de coleta	pKa
1	4,71 ^(0,06) a
2	4,75 ^(0,06) b
3	4,89 ^(0,04) c
Testemunha	4,70 ^(0,04)

Médias ^(desvio-padrão) seguidas de mesma letra não diferem entre si na coluna pelo Teste de Médias Scott Knott a 95% de probabilidade.

O pka médio dos extratos pirolenhosos da Fase de coleta 1 foi 4,71. Para a fase de coleta 2, o pKa médio foi 4,75, sendo 0,85% superior ao pKa da Fase de coleta 1. Por sua vez, o pKa médio da Fase de coleta 3 foi de 4,89, sendo 2,9% superior ao pKa da Fase de coleta 2. Logo, pode se verificar que os extratos pirolenhosos das fases de coleta 1 e 2 são mais similares em termos de pKa, quando comparados aos extratos pirolenhosos da Fase de coleta 3, apesar da diferença significativa observada.

THEAPPARAT et al. (2014) analisaram o teor de ácidos (expressos em termos de ácido acético) de extratos pirolenhosos provenientes de oito biomassas diferentes e dois extratos pirolenhosos comerciais e verificaram que o tipo de biomassa não afetou o pKa, cujo valor médio foi de 4,7 e os autores referiram como sendo consequência da concentração de ácido acético, cujo pKa é 4,7. Por sua vez, os dois extratos pirolenhosos comerciais, do trabalho citado

anteriormente, apresentaram pKa 4,85 e 4,89, semelhante ao pKa dos extratos pirolenhosos obtidos na fase de coleta 3 do presente experimento.

5.4.4. Teor de sólidos

Nas Tabela 11 e 12 são apresentados os valores médios de densidade relativa e teor de massa seca, respectivamente, dos extratos pirolenhosos. Na Figura 14 estão apresentados os valores de Índice de refração, BRIX, densidade relativa e teor de massa seca dos extratos pirolenhosos em função da fase de coleta e do tempo de armazenamento.

Houve apenas efeito isolado das variáveis na densidade relativa do extrato pirolenhoso, por outro lado, houve efeito da interação no teor de massa seca.

Tabela 11. Valores médios de Densidade relativa (g.cm^{-3}) em função da fase de coleta e tempo de armazenamento do extrato pirolenhoso.

Fase de coleta	Tempo de armazenamento (dias)								Média
	0	30	60	90	120	150	180	210	
1	1,011	1,01	1,01	1,01	1,009	1,01	1,01	1,01	1,010a
2	1,011	1,01	1,01	1,01	1,009	1,009	1,009	1,01	1,010a
3	1,014	1,013	1,013	1,013	1,012	1,013	1,013	1,013	1,013b
Média	1,012A	1,011B	1,011B	1,011B	1,010C	1,011B	1,011B	1,011B	1,011

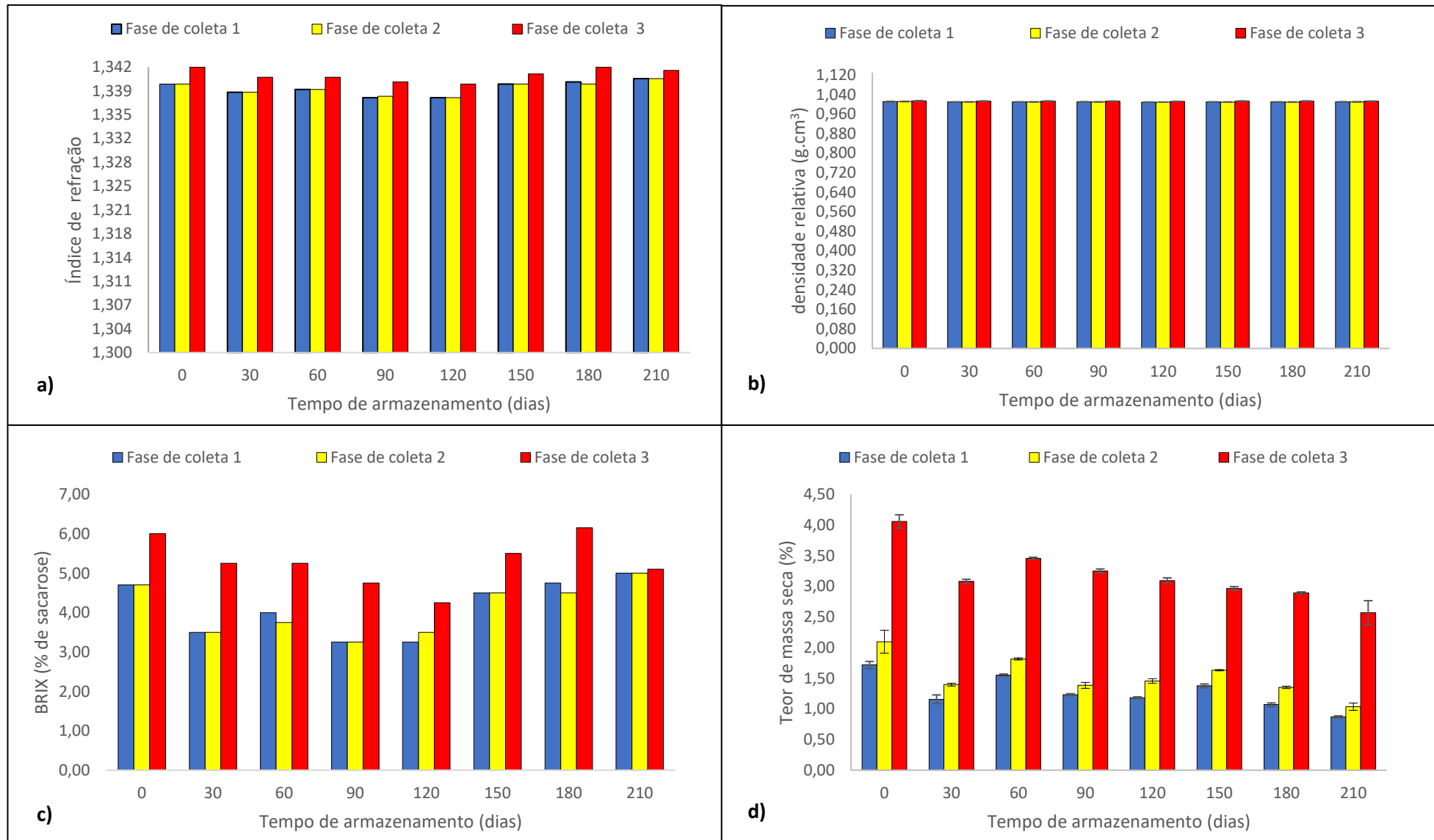
*Médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste Scott Knott a 95% de probabilidade.

Tabela 12. Valores médios de Teor de massa seca (%) em função da fase de coleta e tempo de armazenamento do extrato pirolenhoso.

Fase de coleta	Tempo de armazenamento (dias)							
	0	30	60	90	120	150	180	210
1	1,717cA	1,156cD	1,551cB	1,231cD	1,182cD	1,377cC	1,070cE	0,870cF
2	2,096bA	1,396bD	1,815bB	1,384bD	1,454bD	1,631bC	1,351bD	1,036bE
3	4,058aA	3,081aD	3,457aB	3,248aC	3,092aD	2,966aE	2,893aE	2,57aF

*Médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste Scott Knott 95% de probabilidade.

Figura 14. Índice de refração (a), densidade relativa (b) BRIX (c) e teor de massa seca (c) dos extratos pirolenhosos em função da fase de coleta e tempo de armazenamento.



De modo geral, o tempo de armazenamento pouco afetou o índice de refração dos extratos pirolenhos coletados nas fases 1 e 2, sendo esses menores que os observados para os obtidos na fase 3 de coleta. O maior índice de refração da fase 3 de coleta está associado a maior decomposição da celulose em açúcares, proporcionado pelo aumento da temperatura (WANG, C. et al., 2018). De fato, a porcentagem relativa de carboidratos da fase de coleta 3 foi maior que das demais fases de coleta, na maior parte dos tempos avaliados (0, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 dias), como pode ser observado na Figura 10.

Os valores do índice de refração obtidos estão próximos ao encontrados para o extrato pirolenhoso comercial (1,339). O índice de refração variou ao longo do tempo de armazenamento para as 3 fases de coleta, sendo que nos primeiros 120 dias a tendência foi de redução para os 3 tratamentos. Entre 120 e 210 dias o índice de refração teve tendência de aumento para as 3 fases coleta. O índice de refração se mostrou mais sensível a variação de sólidos solúveis em comparação com a densidade relativa. Além disso, por ser um método mais rápido se torna, a refratometria é preferível para ser utilizado em controles de qualidade do extrato pirolenhoso.

Com relação densidade relativa do extrato pirolenhoso (Tabela 11), não foi observada diferença significativa para as fases de coleta 1 e 2 (média de $1,010 \text{ g.cm}^{-3}$), cujos valores de densidade foram menores que os obtidos para a fase de coleta 3 (média de $1,013 \text{ g.cm}^{-3}$), independente do tempo de armazenamento. A densidade do extrato pirolenhoso da fase 3 de coleta foi maior em relação as demais fases. Isso se deve a maior conversão das holoceluloses em oligossacarídeos e monossacarídeos, proporcionado pelo aumento da temperatura de pirólise (XU et al., 2022). Os resultados de densidade relativa estão acima do valor mínimo recomendado por Campos et al., (2018) para comercialização ($1,005 \text{ g.cm}^{-3}$) e próximos ao encontrado para o extrato pirolenhoso comercial ($1,009 \text{ g.cm}^{-3}$).

O teor de sólidos totais dissolvidos, expressos em termos do BRIX (figura 14c), foi maior para os extratos pirolenhos coletados na fase 3, assim como as propriedades físicas (índice de refração e densidade relativa). Por sua vez, o BRIX do extrato pirolenhoso comercial foi de 4,1%. Mun et al. (2007), encontraram densidade de $1,016 \text{ g.cm}^{-3}$ para extrato pirolenhoso de bambu, cujo BRIX foi de 6,6%, ou seja, valores similares aos obtidos para o extrato pirolenhoso do presente experimento, cujo BRIX variou entre 4,25 e 6,15%. A menor densidade encontrada pelos autores foi de $1,004 \text{ g.cm}^{-3}$, com BRIX de 1,7%. Theapparath et al. (2019) encontraram, densidade relativa de $1,009 \text{ g.cm}^{-3}$ para extratos pirolenhos com teor de água 95,9% (ou seja, 4,1% de compostos orgânicos) e $1,012 \text{ g.cm}^{-3}$ para extratos pirolenhos com teores de água de 86,9 e 93,2%. Logo, pode-se inferir que são necessárias grandes variações

no teor de sólidos totais dissolvidos para se obter variações significativas na densidade. De fato, ao adicionar determinada quantidade de um soluto em um solvente qualquer, o volume final da solução em geral é inferior à soma dos volumes dos componentes puros. As interações intermoleculares existentes na solução e os tamanhos das moléculas presentes interferem no volume final da solução (LEVINE, 2012).

O teor de massa seca (Figura 14d) do extrato pirolenhoso foi maior para os coletados na fase de coleta 3 e o menor para os obtidos na fase de coleta 1, independente do tempo que ficou armazenado. Para a fase de coleta 2, observou-se valores intermediários. Esses resultados estão coerentes com os obtidos por Ankona et al., (2023) ao avaliarem as propriedades do extrato pirolenhoso em função da temperatura de coleta. Os autores verificaram que o teor de composto orgânico total (TOC) correlacionou positivamente com a temperatura de pirólise e foi negativamente correlacionado ao teor de água obtido pelo método de Karl Fischer. Por sua vez, no trabalho realizado por Lu, X. et al. (2019), ao obterem extratos pirolenhosos em diferentes faixas de temperatura (20 a 150°C, de 150 a 250°C, de 250 a 350°C e de 350 a 450°C), verificaram que o teor de água reduziu de 85,61 para 51,73% com o aumento da temperatura.

No presente trabalho, o teor de massa seca e o BRIX aumentaram com a temperatura da fase de coleta. Em relação ao tempo de armazenamento, houve redução no teor de massa seca, durante os 210 dias. Por sua vez, o BRIX apresentou comportamento variável, reduzindo nos primeiros 120 dias e aumentou entre 120 e 180 dias, reduzindo novamente entre 180 e 210 dias. A explicação para o acréscimo no BRIX, paralelo ao decréscimo no teor de massa seca possivelmente está nos sólidos totais insolúveis, uma vez que o teor de massa seca é composto pelos sólidos solúveis (quantificados pelo BRIX) e pelos sólidos insolúveis, que não foram quantificados nesse trabalho. Sendo assim, a perda de materiais insolúveis, na forma de material decantado nas paredes dos frascos (Figura 16), pode ter sido determinante para a redução do teor de massa seca ao longo do tempo de armazenamento.

A redução do teor de massa seca também pode ter sido causada por aumento no teor de água, visto que são inversamente proporcionais. O teor de água pode ter aumentado como consequência de reações de desidratação, condensação e polimerização dos componentes dos extratos pirolenhosos (CAI et al., 2021; BHATNAGAR et al., 2021; REN et al., 2018). A maior perda de massa seca ou aumento no teor de água ocorreu nos primeiros 30 dias de armazenamento para os extratos pirolenhosos coletados nas fases de coleta 1, 2 e 3, sendo 33%; 33% e 24%, respectivamente. No entanto, entre 30 e 60 dias, observou-se um aumento no teor de massa seca para as 3 fases de coleta, sendo 33,6%; 30% e 12% para as fases de coleta 1, 2 e

3, respectivamente. Nota-se que após os 60 dias de armazenamento os teores de massas secas dos extratos são reduzidos até o final o tempo de avaliação. Vale destacar que a variação do teor de massa seca ao longo do tempo foi bastante similar para as fases de coleta 1 e 2. O teor de massa seca se correlacionou de forma positiva com o teor de fenólicos totais (0,85). Logo, a variação do teor de massa seca, principalmente ao longo dos primeiros 90 dias, pode ser consequência em grande parte das reações de compostos fenólicos.

Entre 120 e 150 dias, observou-se novamente um aumento no teor de massa seca do extrato pirolenhoso para as fases de coleta 1 e 2. Nesse mesmo período, também foi observado aumento no índice de refração e na densidade para as 3 fases de coleta, como consequência do aumento do teor de sólidos solúveis. Redução no teor de água pode ser consequência de reações de hidratação desses sólidos solúveis, consumindo água no meio reacional (JIANG e ELLIS, 2010).

5.4.5. Aspectos visuais

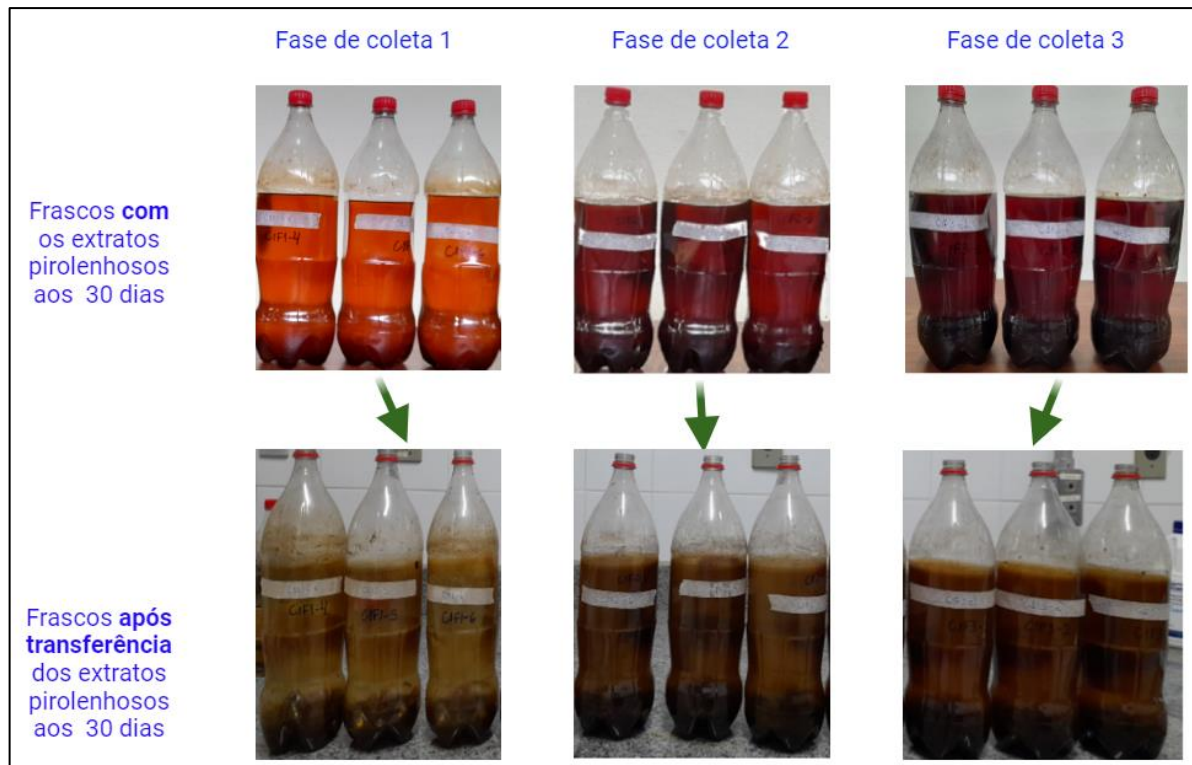
Após a transferência do extrato pirolenhoso dos recipientes de coleta para os frascos de armazenamento, observou-se que alcatrão, de cor preta e consistência pegajosa, ficou aderido ao fundo e às laterais dos recipientes de coleta, conforme pode ser observado na Figura 15. A rápida deposição do alcatrão escuro nas paredes dos recipientes indica alto grau de hidrofobicidade, consequência de estruturas altamente aromáticas (HIROHATA et al., 2008). Além disso, o menor teor de oxigênio do alcatrão insolúvel (26,24%) (HIROHATA et al., 2008), quando comparado a bio-óleos cujos teores de oxigênio podem variar de 35 a 60%, tornam os componentes presentes em suas estruturas menos polares e consequentemente praticamente insolúveis em água (LU, Q. et al., 2009).

Figura 15. Aspecto visual dos recipientes após transferência dos extratos para novos recipientes.



Após a transferência dos extratos das garrafas PET de 2L para as garrafas de 1L, quando transcorridos 30 dias da coleta, observou-se que alcatrão pouco mais claro que o observado durante a primeira transferência ficou aderido às garrafas de 2L (Figura 16), fato que comprova a sedimentação de alcatrão insolúvel durante o armazenamento. Essa sedimentação, com conseqüente deposição nas paredes e fundos de recipientes foi favorecida pela posição vertical dos frascos (OASMAA et al., 2008).

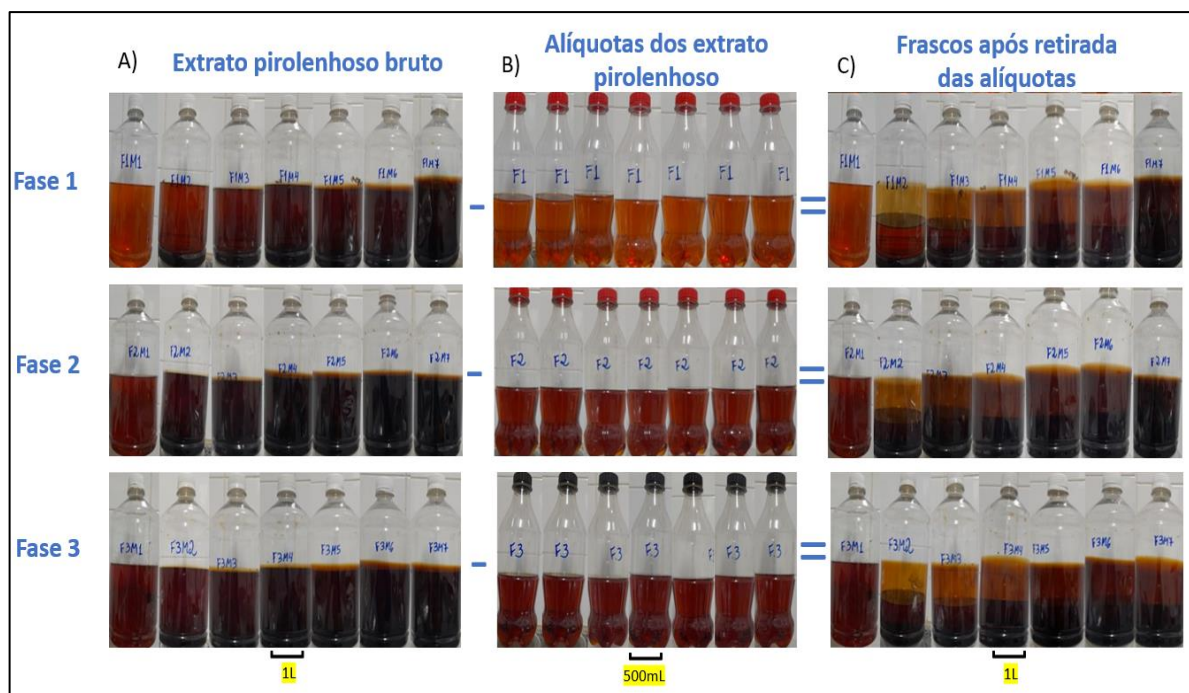
Figura 16. Aspecto dos frascos no tempo 30 dias, após a redistribuição do extrato pirolenhoso.



A maior resistência à sedimentação desse alcatrão, em relação ao primeiro, pode ser explicada por certa estabilização, em que derivados de lignina, com certa hidrofiliidade, podem ser solvatados por moléculas de água e outros compostos solúveis em água na forma de uma microemulsão (LU, Q. et al., 2009; SONG et al., 2009). No entanto, essa emulsão não é permanentemente estável e se desfaz com o tempo, ocorrendo a separação de fases, o que leva a precipitação e sedimentação dos alcatrões insolúveis nos fundos e paredes dos frascos (LENG et al., 2018). De acordo com Oasmaa et al. (2003), derivados apolares de lignina se ligam a moléculas de carboidrato, formando um complexo que tem sua polaridade melhorada pela presença de ácidos e álcoois. O aumento da massa molecular desse complexo ao longo do tempo proporciona a sedimentação.

Durante o período de armazenamento (7 meses), observa-se que alcatrão insolúvel continuou se depositando nas paredes dos frascos, como pode ser observado pelo escurecimento dos frascos conforme se observa na Figura 17a. Essa deposição é supostamente consequência de reações de polimerização, que alteram a polaridade dos compostos presentes no meio, causando a separação desses compostos da fase contínua (meio aquoso) (LU, Q. et al., 2009).

Figura 17. Aspecto visual do extrato pirolenhoso em função do tempo de armazenamento.



Na Figura 17b, em que se apresentam os aspectos das alíquotas de extrato pirolenhoso purificado por decantação, é possível observar que os extratos obtidos da fase de coleta 1 apresentaram cor mais clara que os extratos das fases de coleta 2 e 3, sendo que essas apresentaram coloração semelhantes. De fato, os extratos da fase de coleta 1 são provenientes, em grande parte, da fase de secagem da madeira, quando a liberação de grande quantidade de água ainda estava ocorrendo dentro do forno de carbonização. Sendo assim, supõe-se que os extratos pirolenhosos mais claros sejam resultado da diluição de compostos cromóforos pela água. Além disso, cores mais claras podem ser devidas à presença de derivados da decomposição de hemiceluloses e celulose (XUE et al., 2022).

Após as retiradas das alíquotas de extrato pirolenhoso para análise, observa-se nitidamente a permanência de alcatrão depositado nas paredes dos frascos (Figura 17c). Pela diferença de coloração dos frascos, observa-se que o aumento de material depositado ocorreu de forma mais acentuada entre os períodos de 30 e 60 dias e entre 180 e 210 para as fases de coleta 1 e 2, indicando que esse aumento não é linear em função do tempo. Para a fase de coleta 3, o aumento de material depositado foi mais nítido entre os tempos de 120 e 150 dias, com o aspecto se mantendo mais constante nos últimos 3 meses de avaliação. No geral, observa-se que houve maior deposição de alcatrão, ao longo do tempo, para as fases 1 e 2 em relação a fase 3 de coleta. Essa semelhança também foi observada no teor de massa seca ao longo dos primeiro 60 dias e nas tendências de variações ao longo de todo tempo avaliado.

A diferença observada na taxa de deposição das duas primeiras fases de coleta em relação a terceira pode estar relacionada a maior quantidade de síringois entre os derivados fenólicos (Tabela 6). Ao avaliar a reatividade de guaiacóis e síringois, Asmadi et al. (2011) observaram que a taxa de deposição de alcatrão proveniente de síringois era maior que de guaiacóis na parede dos frascos.

O tempo necessário para a estabilização dos extratos pirolenhosos, avaliando apenas os aspectos visuais relativos à precipitação do alcatrão nas paredes dos frascos, não corroboram com os resultados do experimento de Fagnäs et al. (2012), em que foram necessários apenas 3 meses para cessar esse processo. Vale destacar que no estudo realizado por Fagnäs et al. (2012), foi utilizado recipientes de vidro, enquanto no presente estudo foi utilizado recipientes de PEAD. Materiais poliméricos podem facilitar a aderência de materiais lipofílicos nesse tipo de embalagem, devido a interações intermoleculares. Entretanto, embalagens poliméricas continuam sendo boa alternativa, pois possuem baixo custo e são preferidas para armazenamento (VIMALA et al., 2018).

5.4.6. Parâmetros de cor

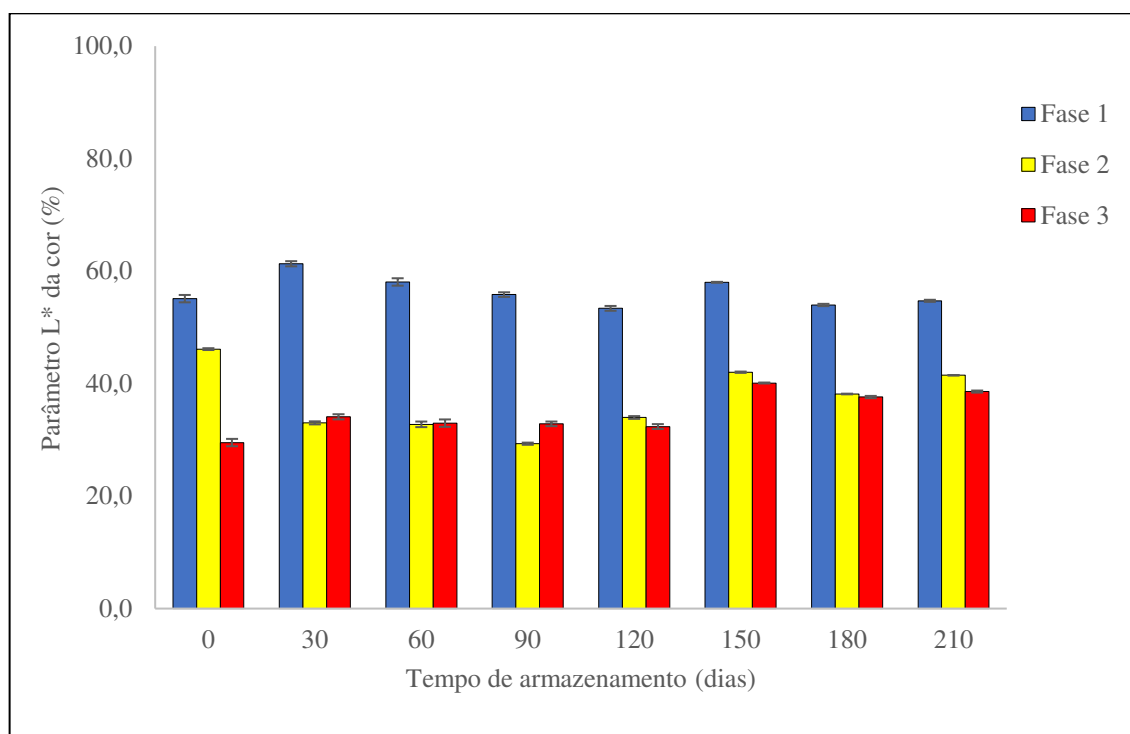
Na Tabela 13 e na Figura 18, estão apresentados os valores do parâmetro L* da cor, que está associado à luminosidade das 3 fases dos extratos pirolenhosos em função do tempo de armazenamento.

Tabela 13. Valores médios para o parâmetro L* de cor em função da fase de coleta e tempo de armazenamento do extrato pirolenhoso.

Parâmetro de cor	Fase de coleta	Tempo de armazenamento (dias)							
		0	30	60	90	120	150	180	210
L*	1	55,11aD	61,31aA	58,07aB	55,83aC	53,38aF	58,01aB	53,98aE	54,72aD
	2	46,13bA	33,02cF	32,76cF	29,32cG	33,98bE	42,02bB	38,15bD	41,48bC
	3	29,52cG	34,10bD	32,97bE	32,85bE	32,36cF	40,11cA	37,61bC	38,58cB

*Médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste Scott Knott a 95% de probabilidade.

Figura 18. Parâmetro L* da cor dos extratos pirolenhosos em função da fase de coleta e do tempo de armazenamento.



No tempo 0, observou-se que o parâmetro L* decresceu gradualmente com o aumento da temperatura de coleta. O parâmetro L* variou entre 53,38 e 61,31% para a fase 1; entre 29,32 e 46,13% para a fase 2; e entre 29,52 e 40,11% para a fase 3 de coleta do extrato pirolenhoso. Independentemente do tempo de armazenamento, os extratos da fase de coleta 1 tiveram maiores valores médios do parâmetro L* em relação aos das fases de coleta 2 e 3, os quais não tiveram grandes variações, apenas oscilaram entre si, se invertendo ao longo do tempo, principalmente nos primeiros 90 dias. A partir de 120 dias, não houve mais essa oscilação entre as fases 2 e 3 em relação ao parâmetro L*.

Quanto maior o valor de L*, mais clara é a solução (AYDEMIR et al., 2023). Menores valores do parâmetro L* estão associados a maior quantidade de compostos orgânicos presentes (MUN et al., 2007). De fato, a correlação entre o parâmetro L* e o teor de matéria seca foi de -0,60 (Apêndice B). Vale destacar que o parâmetro L* também se correlacionou com o teor de fenólicos totais (-0,69) e com o índice de acidez (0,86). Oramahi e Yoshimura (2013), avaliando as propriedades dos extratos pirolenhosos em diferentes temperaturas, verificaram que quanto maior a temperatura, mais escura foi a cor dos extratos pirolenhosos e atribuíram a variação de cor à concentração de ácidos.

O parâmetro L* foi pouco influenciado pelo tempo de armazenamento, não apresentando tendências nítidas ao longo do tempo. Avaliando o armazenamento de extrato pirolenhoso de bambu, Mun e Ku (2010) verificaram que o extrato pirolenhoso ficou mais claro durante os primeiros 5 meses e após 26 meses de armazenamento se tornou escuro. Para a fase de coleta 3, pode-se observar que também houve uma tendência de aumento do parâmetro L* ao longo dos 5 primeiros meses de armazenamento.

Entre 0 e 30 dias de armazenamento do extrato pirolenhoso, o parâmetro L aumentou de 55,11 para 61,31% para a fase de coleta 1 (aumento de 6,2%) e reduziu de 46 para 33% (uma redução de 28%) para a fase de coleta 2 do extrato pirolenhoso. Por sua vez, para a fase de coleta 3, observou-se aumento de 29,52 para 34,10 (aumento de 15,5%). Ou seja, cada fase de coleta do extrato pirolenhoso, o mesmo se comportou de forma diferente em relação ao parâmetro L, sugerindo que a diferença nas composições químicas dos extratos e suas variações ao longo do tempo causam respostas diferentes nesse parâmetro.

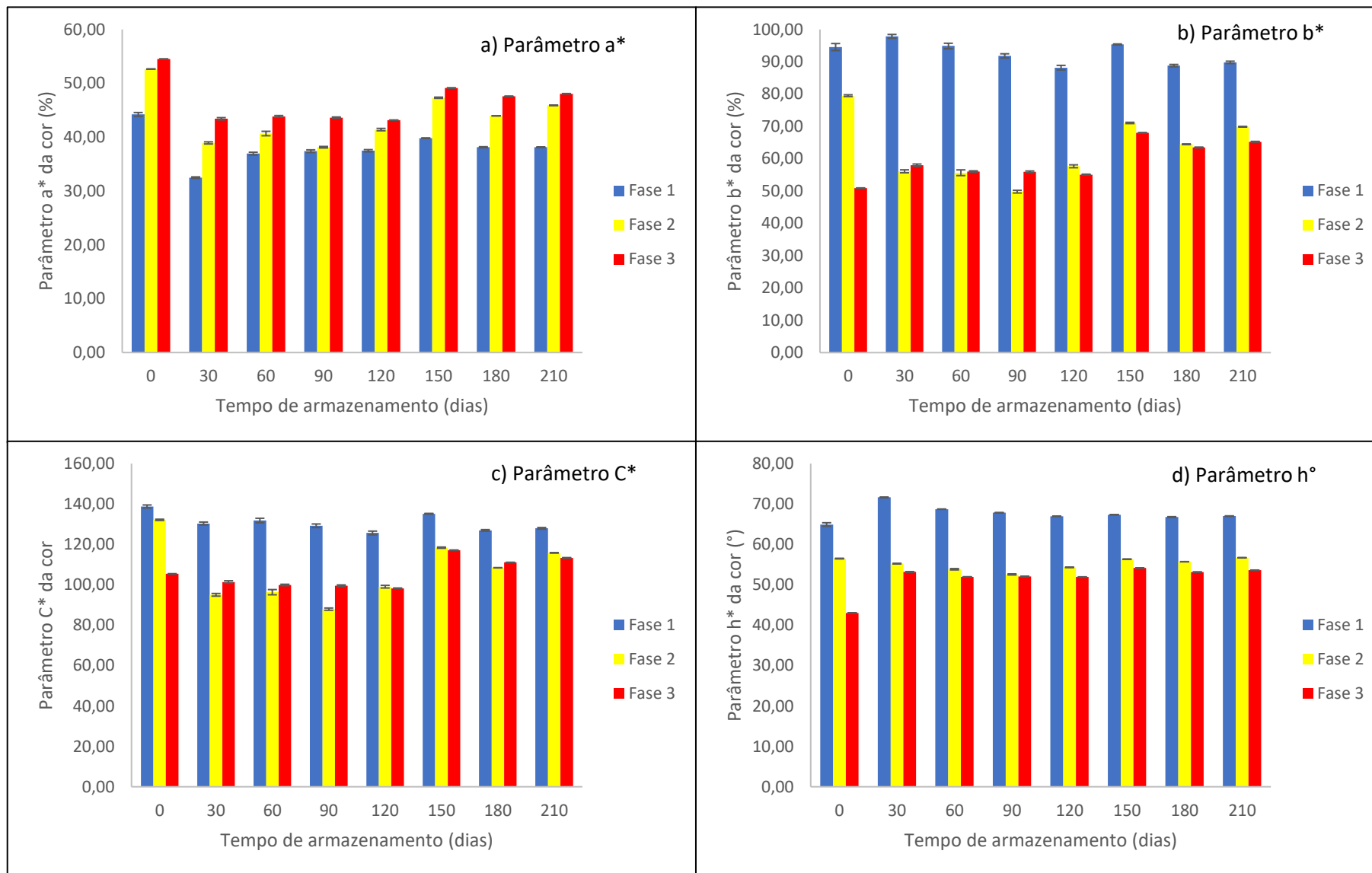
Na tabela 14 e na Figura 19, estão apresentadas as variações dos parâmetros a*, b*, C* e h* das 3 fases de coleta ao longo do tempo de armazenamento do extrato pirolenhoso.

Tabela 14. Valores médios para os parâmetros a*, b*, C* e h° da cor em função da fase de coleta e tempo de armazenamento do extrato pirolenhoso.

Parâmetro de cor	Fase de coleta	Tempo de armazenamento (dias)							
		0	30	60	90	120	150	180	210
L (%)	1	55,11aD	61,31aA	58,07aB	55,83aC	53,38aF	58,01aB	53,98aE	54,72aD
	2	46,13bA	33,02cF	32,76cF	29,32cG	33,98bE	42,02bB	38,15bD	41,48bC
	3	29,52cG	34,10bD	32,97bE	32,85bE	32,36cF	40,11cA	37,61bC	38,58cB
a (%)	1	44,23cA	32,48cF	36,94cE	37,40cD	37,48cD	39,81cB	38,13cC	38,13cC
	2	52,65bA	38,93bG	40,67bF	38,13bH	41,41bE	47,32bB	43,96bD	45,91bC
	3	54,50aA	43,41aF	43,86aE	43,63aE	43,17aF	49,13aB	47,58aD	48,07aC
b (%)	1	94,56aB	97,87aA	94,90aB	91,83aC	88,18aE	95,37aB	88,81aE	89,82aD
	2	79,51bA	56,11cF	55,67bF	49,81cG	57,66bE	71,07bB	64,48bD	69,90bC
	3	50,89cG	57,99bD	56,05bE	55,93bE	55,08cF	68,01cA	63,48cC	65,25cB
C	1	104,39aA	103,12aB	101,83aC	99,15aD	95,81aG	103,35aB	96,65aF	97,58aE
	2	62,73bG	68,29cF	68,94cF	70,99cE	78,04bD	83,63bC	85,39cB	95,36bA
	3	69,98cG	70,93bF	71,17bF	72,44bE	74,57cD	79,33cC	81,04bB	83,90cA
h (°)	1	64,93aG	71,64aA	68,73aB	67,84aC	66,97aE	67,35aD	66,76aF	67,00aE
	2	56,49bB	55,24bD	53,84bF	52,56bG	54,32bE	56,34bB	55,71bC	56,71bA
	3	43,04cE	53,18cC	51,96cD	52,05cD	51,91cD	54,15cA	53,15cC	53,62cB

*Médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha, para cada parâmetro de cor, não diferem entre si pelo teste Scott Knott a 95% de probabilidade.

Figura 19. Parâmetros a^* , b^* , C^* e h° da cor dos extratos pirolenhosos em função da fase de coleta e do tempo de armazenamento.



Como pode ser observado na Figura 19a, o parâmetro a^* da cor variou entre 32,48 e 44,23% para a fase 1; 38,93 e 52,65% para a fase 2; e 43,17 e 54,50% para a Fase 3 de coleta do extrato pirolenhoso. O parâmetro a^* está diretamente associado ao avermelhamento (MORI et al., 2004) e é afetado pelo teor de compostos orgânicos (MUN et al., 2007). Aos 90 dias, a fase de coleta 3 apresentou maior parâmetro a^* em relação às fases de coleta 1 e 2. Estas, por sua vez, não apresentaram diferença entre si.

O parâmetro a^* (cor vermelha) está fortemente associado à presença do componente catecol (REEVE, 1959) e a compostos homólogos de catecol (orto-difenois) (BURKE e CAPLAN, 1927). De fato, com o aumento da temperatura da fase de coleta, observou-se maior valor para o parâmetro a^* e maior porcentagem relativa de catecol e homólogos de catecol (3-metilcatecol e 4-metilcatecol) (Tabela 6) nos extratos pirolenhosos.

O parâmetro b^* (Figura 19b), associado ao amarelo (Mori et al., 2004) variou entre 88,18 e 97,87% para a fase 1; entre 49,81 e 79,51% para a fase 2; e entre 50,89 e 68,01% para a fase 3 de coleta do extrato pirolenhoso. Em todos os tempos de armazenamento a fase de coleta 1 apresentou maior parâmetro b^* em relação as demais, as quais apresentarem pouca diferença entre si e oscilaram ao longo do tempo, principalmente nos primeiros 90 dias. A partir de 120 dias, não houve mais essa oscilação entre as fases 1 e 2 em relação ao parâmetro b^* , permanecendo até os 210 dias, possuindo a Fase 2 maior valor de parâmetro b^* .

O siringol foi o principal composto fenólico obtido nos extratos pirolenhosos coletados na Fase 1 (Tabela 6). Além disso, observou-se redução do parâmetro b^* com o aumento da temperatura da fase de coleta. Também foi observado redução da porcentagem relativa de siringol, logo, pode-se atribuir ao parâmetro b^* a presença desse composto no extrato pirolenhoso. Liu, Xuegui et al. (2018), ao isolar 7 compostos fenólicos dos extratos pirolenhosos de *Pinus tabuliformis Carr.*, observaram que um deles se tratava de um sólido amarelado, cuja avaliação do ponto de fusão e análise por RMN, indicou ser o composto o 2,6-Dimetoxifenol (siringol). Estudos de Mazet et al. (1993) com fotodegradação da madeira de carvalho, também corroboram com a associação da coloração amarela às unidades siringilas presentes na lignina.

O parâmetro C^* (Figura 19c), associado a cromaticidade (MORI et al., 2004), variou entre 125,7 e 138,8 para a fase de coleta 1, entre 87,94 e 132,16 para a fase de coleta 2; e entre 98,24 e 117,14 para a fase de coleta 3 do extrato pirolenhoso. O parâmetro C^* foi maior para a fase de coleta 1 em relação às demais, independente do tempo de armazenamento e apresentou correlações de 0,93 e 0,95 com os parâmetros L^* e b^* , respectivamente.

O parâmetro h° (Figura 19d), associado a tonalidade (MORI et al., 2004), variou entre $64,93$ e $71,64^\circ$ para a fase de coleta 1; entre $52,47$ e $56,71^\circ$ para a fase de coleta 2; e entre $43,04$ e $54,15^\circ$ para a fase de coleta 3 do extrato pirolenhoso. Estando o parâmetro h entre 0 e 90° , em todos os extratos pirolenhosos, é um indicativo de que em todos eles há uma mistura de pigmentos amarelos e vermelhos. Em quase todos os tempos avaliados, o parâmetro h° da fase de coleta 1 foi maior que o da fase de coleta 2, que por sua vez foi maior que o da fase de coleta 3. Aos 90 dias, o parâmetro h° para as fases de coleta 2 e 3 foram iguais e ambas foram menores que o da fase de coleta 1.

Todos os extratos apresentaram colorações amarelo avermelhadas, estando, portanto, de acordo com o padrão sugerido por Campos et al., (2018) para comercialização. Hu, S. et al. (2022) relataram coloração castanho-avermelhado, para extratos pirolenhosos de madeira lacada (*Toxicodendron vernicifluum*), obtidos em temperatura de 350°C , temperatura média das utilizadas no presente experimento.

O parâmetro h° apresentou correlação de $0,95$; $-0,71$; $0,94$ e $0,79$ com os parâmetros L^* , a^* , b^* e C^* , respectivamente. O parâmetro h° pouco variou ao longo do tempo de armazenamento, diferente do que foi observado para os parâmetros a^* e b^* , dos quais se originam. Isso dá um indicativo de que os parâmetros a^* e b^* são inversamente proporcionais. Com efeito, entre 30 e 120 dias, para a fase 1, foi observado redução de $9,9\%$ no parâmetro b e aumento de 15% no parâmetro a^* , o que indica que o extrato se tornou menos amarelo e mais vermelho.

O aumento do parâmetro a^* paralelamente à redução do parâmetro b^* pode estar relacionado a reações químicas de cromóforos que mudam sua cor em função de modificações em suas estruturas químicas. Como exemplo desse comportamento, as antocianinas apresentam variação da cor, de vermelho em pH 2,0 a azul em pH 11,0 em função dos tipos de grupos químicos presentes (WAHYUNINGSIH et al., 2017). Por outro lado, aumentos concomitantes nos parâmetros a^* e b^* , como os observados entre 180 e 150 dias podem indicar aumentos de mais de um tipo de cromóforo simultaneamente, como consequência, supostamente, do aumento do teor de sólidos solúveis nesse mesmo período. Por certo, foram observados aumentos de porcentagem relativa de catecol e siringol nesse período para as 3 fases de coleta do extrato pirolenhoso (tabela 6).

O parâmetro h° aumentou $9,3\%$ entre 0 e 30 dias e depois foi reduzindo levemente até os 90 dias (redução de $5,3\%$), permanecendo praticamente constante até os 210 dias (variação de 1%). Além disso, as maiores variações nos parâmetros de cor acompanharam às maiores variações nos sólidos solúveis.

5.4.7. Condutividade elétrica

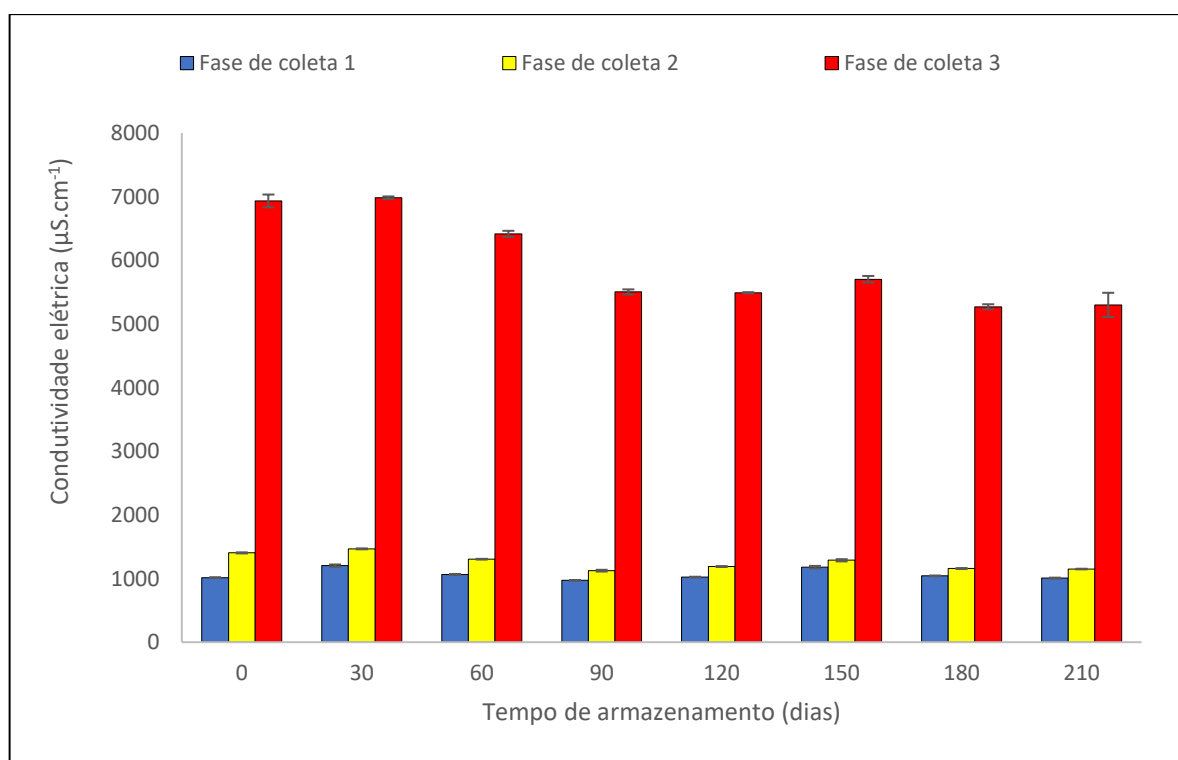
A condutividade elétrica dos extratos pirolenhosos em função do tempo de armazenamento e fase de coleta está apresentada na Tabela 15 e na Figura 20. Houve interação significativa das variáveis sobre a condutividade elétrica dos extratos pirolenhosos.

Tabela 15. Valores médios para a condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) em função da fase de coleta e tempo de armazenamento do extrato pirolenhoso.

Fase de Coleta	Tempo de armazenamento (dias)							
	0	30	60	90	120	150	180	210
1	1015cB	1203cA	1064cB	972cB	1023cB	1179cA	1043cB	1006cB
2	1403bA	1467bA	1304bB	1124bC	1189bC	1287bB	1158bC	1149bC
3	6933aA	6983aA	6417aB	5503aD	5490aD	5703aC	5270aE	5300aE

*Médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste Scott Knott a 95% de probabilidade.

Figura 20. Condutividade elétrica dos extratos pirolenhosos em função da temperatura de coleta e do tempo de armazenamento.



Para a fase de coleta 1, a condutividade elétrica variou entre 972 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (aos 90 dias) e 1203 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (aos 30 dias). Para a fase de coleta 2, a variação ficou entre 1124 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (aos 90 dias) e 1467 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (aos 30 dias). Para a fase de coleta 3, a condutividade elétrica variou

entre 5270 (aos 180 dias) e 6983 (aos 30 dias) $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. A condutividade elétrica do extrato pirolenhoso comercial (Testemunha) foi 1097 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, próximo da condutividade elétrica do extrato pirolenhoso da fase de coleta 1, aos 60 dias (1064 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

É possível observar que a condutividade elétrica teve relação direta com a Fase de coleta, tendo ocorrido incremento na condutividade elétrica com o aumento da temperatura. Esta mesma tendência foi observada para o índice de refração, densidade relativa e teor de massa seca. Além disso, foi observada correlação de 0,95 entre a condutividade elétrica e o teor de massa seca.

A condutividade elétrica está diretamente relacionada com a concentração de íons em solução (FATIBELLO-FILHO et al., 2022). Em extrato pirolenhoso de madeira de carvalho foram relatados 1274 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de componentes minerais (RUI et al., 2014).

A condutividade elétrica, além de ser resposta aos íons H^+ e dos ácidos dissociados no meio, também recebe a contribuição dos elementos minerais. Logo, a forte correlação da condutividade elétrica com o teor de massa seca e sua redução ao longo do tempo pode estar relacionada com a perda desses íons junto aos materiais insolúveis precipitados. De fato, compostos contendo grupos aromáticos e oxigenados, como os compostos fenólicos, podem formar complexos estáveis com metais (PRAMPOLINI et al., 2020). Sendo assim, é possível que compostos aromáticos e/ou oxigenados, formadores do alcatrão insolúvel, tenham complexado íons metálicos em sua estrutura, contribuindo para a redução da condutividade elétrica durante a deposição nas paredes dos frascos, ao longo do tempo de armazenamento.

De forma conjunta com a quelatização de íons metálicos, o aumento do teor de água ao longo do tempo de armazenamento pode ter favorecido a diluição dos íons presentes e contribuído para a redução da condutividade elétrica. Outro fator que pode estar contribuindo para a redução da condutividade elétrica do extrato pirolenhoso ao longo do tempo é a diluição de íons, com consequente redução das suas concentrações (FATIBELLO-FILHO et al., 2022), fatores ocasionados pela possível formação de água ao longo do tempo de armazenamento (BHATNAGAR et al., 2021).

A condutividade elétrica se mostra uma técnica com potencial para trazer respostas quanto a estabilidade do extrato pirolenhoso ao longo do tempo. A sensibilidade do método quanto a variação no teor de sólidos, aliada a rapidez das medidas e baixo preço da instrumentação, torna essa técnica uma boa opção para ensaios de rotina. Aos 90 dias de armazenamento, a condutividade elétrica dos extratos para as 3 fases de coleta foi de 972, 1124 e 5503 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para as fases de coleta 1, 2 e 3 respectivamente (Figura 20). A condutividade elétrica das fases 1 e 2, aos 90 dias, obtiveram os menores valores ao longo do tempo. Para a

fase 3, pouca variação ocorreu a partir dos 90 dias. É possível observar que entre 120 e 150 dias, ocorreu aumento na condutividade elétrica. O aumento da condutividade elétrica, nesse período, pode estar relacionado com o consumo de água devido a hidratação de derivados de carboidratos, aumentando assim a concentração efetiva dos íons (ACQUARONE et al, 2007).

Os aumentos observados entre 120 e 150 dias para a condutividade elétrica, índice de refração e densidade relativa podem ter sido causadas por uma perturbação na estabilidade do sistema, fazendo retornar ao ponto de estabilidade com novas reações.

Embora não se tenha observado estabilização da deposição de alcatrão nas paredes dos frascos, isso não significa que HPA's estejam presentes no extrato pirolenhoso. Compostos carbonilados são instáveis e podem se polimerizarem e se depositarem na forma de alcatrão (CÂNDIDO et al., 2023b).

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi avaliada a qualidade do extrato pirolenhoso de eucalipto obtido em diferentes fases de temperatura dos gases de pirólise (65 a 85°C, 85 a 150°C e acima de 150°C), em função do tempo de armazenamento. A avaliação foi realizada por monitoramento mensal, por sete meses, da variação de propriedades físico-químicas e da constituição química do extrato pirolenhoso.

Das três fases de temperatura, aquela que permitiu obter maior rendimento em extrato pirolenhoso por hora de coleta foi a fase de coleta 2 (85 - 150°C).

Em se tratando de qualidade, os extratos pirolenhosos obtidos em temperaturas mais baixas são mais ácidos, enquanto os extratos pirolenhosos os obtidos em temperaturas maiores possuem maior teor de compostos fenólicos.

Todos os extratos pirolenhosos apresentaram coloração amarelo-avermelhada, sendo que, de modo geral, o parâmetro a*, foi maior na fase de coleta 3, enquanto o parâmetro b*, foi maior para a fase de coleta 1.

Os extratos pirolenhosos, independente da fase de coleta, têm potencial para serem utilizados para diferentes fins, dentro da aplicabilidade demandada, conforme sua composição química.

O pH, o índice de acidez e a densidade relativa, de modo geral, não variaram com o tempo de armazenamento.

Houve deposição de alcatrão insolúvel nas paredes e fundos dos frascos até os 210 dias avaliados.

O teor de fenólicos totais e a condutividade elétrica, de modo geral, estabilizaram após 60 e 90 dias de avaliação, respectivamente.

7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se para trabalhos futuros o desenvolvimento de normas de preparo e de ensaios para o extrato pirolenhoso, de modo que os parâmetros de qualidade possam ser testados em diferentes laboratórios seguindo um padrão definido.

Por ser a composição química do extrato pirolenhoso bastante variável em relação a matéria-prima, métodos de produção e condições de armazenamento, faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias de análise que consigam abranger os principais compostos presentes, seguido do maior número possível de compostos que estejam em maior concentração. Para isso, faz-se necessário estudos mais detalhados acerca da quantidade real dos componentes do extrato pirolenhoso, visto que a composição relativa, em termos percentuais, retorna apenas uma composição aproximada do extrato pirolenhoso que está sendo caracterizado e é altamente dependente dos métodos de preparo de amostras.

De modo a encontrar relações entre propriedades físicas de fácil mensuração e composição química do extrato pirolenhoso, sugere-se o estudo de uma maior variedade de extratos pirolenhos. Logo, equações com bons coeficientes de correlação podem ser obtidos e os resultados podem ser interpretados com alta confiabilidade. Além disso, o estudo de atividades biológicas associadas a parâmetros de qualidade podem permitir melhores direcionamentos dos extratos pirolenhos caracterizados.

Em relação a futuros ensaios de armazenamentos, recomenda-se a avaliação de volumes maiores de extrato pirolenhoso, de modo a reduzir possíveis influências dos recipientes de armazenamento.

8. REFERÊNCIAS

ABAS, F. Z.; ZAKARIA, Z. A.; ANI, F. N. Antimicrobial properties of optimized microwave-assisted pyrolygneous acid from oil palm fiber. **Journal of Applied Pharmaceutical Science**, v. 8, n. 07, p. 065-071, 2018.

ABNISA, F.; WAN DAUD, W. M. A.; ARAMI-NIYA, A.; ALI, B. S.; SAHU, J. N. Recovery of liquid fuel from the aqueous phase of pyrolysis oil using catalytic conversion. **Energy & fuels**, v. 28, n. 5, p. 3074-3085, 2014.

ACQUARONE, C.; BUERA, P.; ELIZALDE, B. Pattern of pH and electrical conductivity upon honey dilution as a complementary tool for discriminating geographical origin of honeys. **Food chemistry**, v. 101, n. 2, p. 695-703, 2007.

AGGIO, R. B.; MAYOR, A.; COYLE, S.; READE, S.; KHALID, T.; RATCLIFFE, N. M.; PROBERT, C. S. Freeze-drying: an alternative method for the analysis of volatile organic compounds in the headspace of urine samples using solid phase micro-extraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry. **Chemistry Central Journal**, v. 10, p. 1-11, 2016.

AGUIRRE, J. L.; BAENA, J.; MARTÍN, M. T.; NOZAL, L.; GONZÁLEZ, S.; MANJÓN, J. L.; PEINADO, M.; Composition, ageing and herbicidal properties of wood vinegar obtained through fast biomass pyrolysis. **Energies**, v. 13, n. 10, p. 2418, 2020.

AKHTAR, J.; AMIN, N. S. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 5101-5109, 2012.

AKLEY, E. K.; AMPIM, P. A. OBENG, E.; SANYARE, S.; YEVU, M.; OWUSU DANQUAH, E.; ... SEIDU, A. F. Wood vinegar promotes soil health and the productivity of cowpea. **Agronomy**, v. 13, n. 10, p. 2497, 2023.

ALADIN, A.; YANI, S.; MODDING, B.; WIYANI, L. Pyrolysis of corncob waste to produce liquid smoke. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. 2018. p. 012020.

ALMEIDA, R. S. R.; TACCINI, M. M.; MOURA, L. F.; CERIBELLI, U. L.; BRITO, J. O.; MILLAN, M.; Effect of storage time on the chemical characterization of pyrolygneous liquor from *Eucalyptus* wood. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 2, p. 399-405, 2019a.

ALMEIDA, R. S. R.; TACCINI, M. M.; de MOURA, L. F.; CERIBELLI, U. L.; BRITO, J. O.; GLORIA, E. M. Potential of pyrolygneous extract of *Eucalyptus* wood as a preservative of cosmetic and sanitizing products. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 5, p. 1111-1118, 2019b.

ALSBOU, E.; HELLEUR, B. Accelerated aging of bio-oil from fast pyrolysis of hardwood. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 5, p. 3224-3235, 2014.

ALVES, M., CAZETTA, J. O., NUNES, M. A., OLIVEIRA, C. A. L. D., COLOMBI, C. A. Ação de diferentes preparações de extrato pirolenhoso sobre *Brevipalpus phoenicis* (GEIJSKES). **Revista Brasileira de Fruticultura**, 29, 382-385, 2007.

American Society for Testing and Materials - ASTM. D664-18. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. Estados Unidos: 2018.

American Society for Testing and Materials - ASTM D1102 - 84. Standard Test Method for Ash in Wood. West Conshohocken, Estados Unidos: 2021.

ANDRADE, J. C. Química Analítica Básica: Os conceitos ácido-base e a escala de pH. **Revista Chemkeys**, n. 1, p. 1-6, 2010.

ANGELO, N. M. M.; GABOARDI, G. G.; ALMEIDA, R. A.; GRANDO, L. S.; DA CRUZ, S. P. Pyrolygneous extract for production of *Pinus taeda* L. seedlings. **Scientia Agraria Paranaensis**, p. 194-199, 2022.

ANKONA, E.; NISNEVITCH, M.; MARKS, V.; DORFMAN, O.; DOROSHEV, A.; ANKER, Y. Citrus pyrolysis temperature effect on wood vinegar characteristics. **Bioresource Technology Reports**, p. 101490, 2023.

ASMADI, M.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Thermal reactions of guaiacol and syringol as lignin model aromatic nuclei. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 92, n. 1, p. 88-98, 2011

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112:** Carvão vegetal: análise imediata. Rio de Janeiro, 1986. 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633:** Carvão vegetal: determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1984. 13 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941** Madeira - determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14929** Madeira - determinação do teor de umidade de cavacos – método por secagem em estufa. Rio de Janeiro, 2017. 3 p.

AYDEMIR, M. E.; TAKIM, K.; YILMAZ, M. A. Characterization of phenolic components of black teas of different origins and the effect of brewing duration on quality properties. **Food Science & Nutrition**, 2023.

BAJPAI, P. Structure of lignocellulosic biomass. In: **Pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuel production**. Springer, Singapore, 2016. p. 7-12.

BALL, David W. Concentration scales for sugar solutions. **Journal of Chemical Education**, v. 83, n. 10, p. 1489, 2006.

BHATNAGAR, A.; BARTHEN, R.; TOLVANEN, H.; KONTTINEN, J. Bio-oil stability through stepwise pyrolysis of groundnut shells: Role of chemical composition, alkali and

alkaline earth metals, and storage conditions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 157, p. 105219, 2021.

BHOWMICK, G.; SARMAH, A. K.; SEN, R. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. **Bioresource technology**, v. 247, p. 1144-1154, 2018.

BLACK, S.; FERRELL, J. R. Accelerated aging of fast pyrolysis bio-oil: a new method based on carbonyl titration. **RSC advances**, v. 10, n. 17, p. 10046-10054, 2020.

BORGES, A.; FERREIRA, C.; SAAVEDRA, M. J.; SIMÕES, M. Antibacterial activity and mode of action of ferulic and gallic acids against pathogenic bacteria. **Microbial drug resistance**, v. 19, n. 4, p. 256-265, 2013.

BORRULL, P.; CERDA, V.; GUASCH, J.; TORRES, J. Determination of the acidity index of crude oils and petroleum derivatives by means of thermometric titrations. Comparison with other methods. **Thermochemica acta**, v. 98, p. 1-7, 1986.

BRAND, M. A. Energia de biomassa florestal. Rio de Janeiro: **Interciência**. 131p, 2010.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Instrução Normativa nº 61, de 08 de julho de 2020. Estabelece as regras sobre definições, exigências, especificações, garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos fertilizantes orgânicos e dos biofertilizantes, destinados à agricultura. **DOU**, 2020.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Produção Sustentável de carvão vegetal: manual de construção de sistema fornos-fornalha**. Brasília, DF: MMA, 2019. 116p.

BRIDGWATER, A. V.; CARSON, P.; COULSON, M. A comparison of fast and slow pyrolysis liquids from mallee. **International journal of global energy issues**, v. 27, n. 2, p. 204-216, 2007.

BURKE, S. P.; CAPLAN, S. Cause of the red Color of Aqueous Extracts and Emulsions of Low-Temperature Tars. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 34-38, 1927.

BURNETTE R. An Introduction to Wood Vinegar. **ECHO Asia Notes**. N. 77. 2013. Disponível em: <https://www.echocommunity.org/resources/072afac2-aa13-41bf-b3b3-3c00ff967a19>. Acessado em: 08 de março de 24.

CAI, J.; RAHMAN, M. M.; ZHANG, S.; SARKER, M.; ZHANG, X.; ZHANG, Y.; YU, XI; FINI, E. H. Review on aging of bio-oil from biomass pyrolysis and strategy to slowing aging. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 15, p. 11665-11692, 2021.

CAMPOS, A. D. Processo de Coleta e Produção do Extrato Pirolenhoso para Uso Agrícola. **Embrapa Clima Temperado - Circular Técnica**, 178, 4p. 2018.

CAMPOS, A. D. Técnicas para produção de extrato pirolenhoso para uso agrícola. **Embrapa Clima Temperado - Circular Técnica (INFOTECA-E)**, 65, 8p. 2007.

CÂNDIDO, N. R.; MODOLO, L. V.; PASA, V. M. D.; FÁTIMA, Â. D. Extratos pirolenhosos de casca de coco, acácia negra e eucalipto: caracterização físico-química e avaliação in vitro como potenciais inibidores da urease. **Química Nova**, v. 46, p. 961-971, 2023a.

CÂNDIDO, N. R.; PASA, V. M. D.; DE OLIVEIRA VILELA, A.; CAMPOS, Â. D.; DE FÁTIMA, Â.; MODOLO, L. V. Understanding the multifunctionality of pyroligneous acid from waste biomass and the potential applications in agriculture. **Science of The Total Environment**, v. 881, p. 163519, 2023b.

CARNAROGLIO, D.; TABASSO, S.; KWASEK, B.; BOGDAL, D.; GAUDINO, E. C.; CRAVOTTO, G. From lignocellulosic biomass to lactic-and glycolic-acid oligomers: A gram-scale microwave-assisted protocol. **ChemSusChem**, v. 8, n. 8, p. 1342-1349, 2015.

CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; FREDERICO, P. G. U.; FIGUEIRÓ, C. G.; FIALHO, L. F.; SILVA, C. M. S. Caracterização energética das madeiras de clones de Eucalyptus cultivados em diferentes localidades. **Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 8, n. 3, 2017.

CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B.R.; PEREIRA, B.L.C. Pirólise lenta da madeira para a produção de carvão vegetal, in: SANTOS, F.; COLODETTE, J. L.; QUEIROZ, J. H. (org.). **Bioenergia e Biorrefinaria: Cana-de-Açúcar e Espécies Florestais**, 1st ed., Super Gráfica e editora Ltda, Viçosa, MG, 2013: pp. 429–457.

CARRIL, P.; BIANCHI, E.; CICCHI, C.; COPPI, A.; DAINELLI, M.; GONNELLI, C.; ...; COLZI, I. Effects of Wood Distillate (Pyroligneous Acid) on the Yield Parameters and Mineral Composition of Three Leguminous Crops. **Environments**, v. 10, n. 7, p. 126, 2023.

CHEN, D.; ZHOU, J.; ZHANG, Q.; ZHU, X. Evaluation methods and research progresses in bio-oil storage stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 69-79, 2014.

CHENG, J.; GENG, Z. C.; ZHENG, J. L.; QIU, L.; JIAO, F. Characterization of the pyroligneous acids generated from the pyrolysis of four types mulberry branches. **Industrial Crops and Products**, v. 183, p. 114949, 2022.

CHENG, J.; HU, S. C.; KANG, K.; LI, X. M.; GENG, Z. C.; ZHU, M. Q. The effects of pyrolysis temperature and storage time on the compositions and properties of the pyroligneous acids generated from cotton stalk based on a polygeneration process. **Industrial Crops and Products**, v. 161, p. 113226, 2021a.

CHENG, J.; HU, S. C.; SUN, G. T.; GENG, Z. C.; ZHU, M. Q. The effect of pyrolysis temperature on the characteristics of biochar, pyroligneous acids, and gas prepared from cotton stalk through a polygeneration process. **Industrial Crops and Products**, v. 170, p. 113690, 2021b.

CHENG, Y-T.; HUBER, G. W. Production of targeted aromatics by using Diels–Alder classes of reactions with furans and olefins over ZSM-5. **Green Chemistry**, v. 14, n. 11, p. 3114-3125, 2012.

CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy conversion and management**, v. 51, n. 7, p. 1412-1421, 2010.

CHEYNIER, V.; COMTE, G.; DAVIES, K. M.; LATTANZIO, V.; MARTENS, S. Plant phenolics: recent advances on their biosynthesis, genetics, and ecophysiology. **Plant physiology and biochemistry**, v. 72, p. 1-20, 2013.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, D. M. Composição Química de Materiais Lignocelulósicos. In.: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. B. **Branqueamento de Polpa Celulósica**. Editora UFV, Viçosa, MG: pp.31-58

COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE (CIE). Disponível em: <<http://www.cie.co.at/>>. Acessado em: 06 dez. 2022.

COSTA, L. J.; DE CASTRO, V. R.; TRUGILHO, P. F.; LANA, A. Q.; OLIVEIRA, A. C.; LIMA, M. D. R.; ... DE PAULA, M. O. Physical–chemical properties and hygroscopicity of Brazilian metallurgical charcoal. **Wood Science and Technology**, p. 1-30, 2024.

CUNHA, J. P. A. R.; TEIXEIRA, M. M.; COURRY, J. R.; FERREIRA, L. R. Avaliação de estratégias para redução da deriva de agrotóxicos em pulverizações hidráulicas. **Planta daninha**, v. 21, p. 325-332, 2003.

DAMÁSIO, R. A. P.; OLIVEIRA, A. C.; CARNEIRO, A. D. C. O.; BARCELOS, D. C.; PEREIRA, B. L. C.; MAGALHAES, M. A.; SILVA, C. M. S. Perfil térmico e controle da carbonização em forno circular por meio da temperatura interna. **Ciência da Madeira**, v. 6, n. 1, p. 11-22, 2015.

DA SILVA, L. F.; ARANTES, M. D. C.; MARCELINO, R. A. G.; MENDES CASTRO, A. F. N.; ATAÍDE, G. D. M.; CASTRO, R. V. O.; ... COLEN, F. Kiln-Furnace System: Validation of a Technology for Producing Charcoal with Less Environmental Impact in Brazil. **Forests**, v. 15, n. 4, p. 645, 2024.

DE SCHAMPHELEIRE, M.; NUYTENS, D.; BAETENS, K.; CORNELIS, W.; GABRIELS, D.; SPANOGHE, P. Effects on pesticide spray drift of the physicochemical properties of the spray liquid. **Precision Agriculture**, v. 10, p. 409-420, 2009.

DE SOUZAARAÚJO, E.; PIMENTA, A. S.; FEIJÓ, F. M. C.; CASTRO, R. V. O.; FASCIOTTI, M.; MONTEIRO, T. V. C.; DE LIMA, K. M. G. Antibacterial and antifungal activities of pyroligneous acid from wood of *Eucalyptus urograndis* and *Mimosa tenuiflora*. **Journal of Applied Microbiology**, v. 124, n. 1, p. 85-96, 2018.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG - DIN EN 14918. Solid biofuels - Determination of calorific value. Berlin, Germany: 2010.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable energy**, v. 129, p. 695-716, 2018.

DIAS JUNIOR, A. F.; ESTEVES, R. P.; DA SILVA, A. M.; SOUSA JÚNIOR, A. D.; OLIVEIRA, M. P.; BRITO, J. O.; ... BRAGA, B. M. Investigating the pyrolysis temperature to define the use of charcoal. **European journal of wood and wood products**, v. 78, n. 1, p. 193-204, 2020.

DISSATIAN, A.; SANITCHON, J.; PONGDONTRI, P.; JONGRUNGKLANG, N.; JOTHITYANGKOON, D. Potential of wood vinegar for enhancing seed germination of three upland rice varieties by suppressing malondialdehyde production. **AGRIVITA Journal of Agricultural Science**, v. 40, n. 2, p. 371-380, 2018.

DI OLIVEIRA, J. R. G.; FERREIRA, M. C.; ROMÁN, R. A. A. Diferentes diâmetros de gotas e equipamentos para aplicação de inseticida no controle de *Pseudophusia includens*. **Engenharia Agrícola**, v. 30, p. 92-99, 2010.

DONATO, D. B.; CARNEIRO, A. D. C. O.; CARVALHO, A. M. L. M.; VITAL, B. R.; MILAGRES, E. G.; CANAL, W. D. Influência do diâmetro da madeira de eucalipto na produtividade e propriedades do carvão vegetal. **Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 11, n. 2, 2020.

EFFENDI, A.; GERHAUSER, H.; BRIDGWATER, ANTHONY V. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 12, n. 8, p. 2092-2116, 2008.

EIA, U.S. International Energy Outlook 2023. **Energy Information Administration (EIA)**. v. 2023, 70p, October 11, 2023.

EL MOUSTAQIM, M.; EL KAIHAL, A.; EL MAROUANI, M.; MEN-LA-YAKHAF, S.; TAIBI, M.; SEBBAHI, S.; ... KIFANI-SAHBAN, F. Thermal and thermomechanical analyses of lignin. **Sustainable chemistry and pharmacy**, v. 9, p. 63-68, 2018.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. EPE. Balanço Energético Nacional [Brazilian Energy Balance], 264p., 2022. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2022>. Acessado em: 21 de fevereiro de 2024

EVSTIGNEYEV, E. I.; SHEVCHENKO, S. M. Lignin valorization and cleavage of arylether bonds in chemical processing of wood: a mini-review. **Wood Science and Technology**, v. 54, n. 4, p. 787-820, 2020.

FABBRI, D.; ADAMIANO, A.; TORRI, C. GC-MS determination of polycyclic aromatic hydrocarbons evolved from pyrolysis of biomass. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 397, p. 309-317, 2010.

FAGERNÄS, L.; KUOPPALA, E.; TIILIKKALA, K.; OASMAA, A. Chemical composition of birch wood slow pyrolysis products. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 2, p. 1275-1283, 2012.

FAHMY, T. Y.; FAHMY, Y.; MOBARAK, F.; EL-SAKHAWY, M.; ABOU-ZEID, R. E. Biomass pyrolysis: past, present, and future. **Environment, Development and Sustainability**, v. 22, n. 1, p. 17-32, 2020.

FATIBELLO-FILHO, O.; SILVA, T. A.; MORAES, F. C.; SILVA, E. **Eletroanálises Aspectos teóricos e práticos**. São Carlos: EdUFSCar, 2022.

FEDELI, R.; VANNINI, A.; GRATTACASO, M.; LOPPI, S. Wood distillate (pyroligneous acid) boosts nutritional traits of potato tubers. **Annals of Applied Biology**, v. 183, n. 2, p. 135-140, 2023a.

FEDELI, R.; VANNINI, A.; CELLETTI, S.; MARESCA, V.; MUNZI, S.; CRUZ, C.; ...; LOPPI, S. Foliar application of wood distillate boosts plant yield and nutritional parameters of chickpea. **Annals of Applied Biology**, v. 182, n. 1, p. 57-64, 2023b.

FEDELI, R.; VANNINI, A.; GUARNIERI, M.; MONACI, F.; LOPPI, S. Bio-based solutions for agriculture: Foliar application of wood distillate alone and in combination with other plant-derived corroborants results in different effects on lettuce (*Lactuca sativa L.*). **Biology**, v. 11, n. 3, p. 404, 2022.

FEIJÓ, F. M. C.; FERNANDES, F. D. C.; ALVES, N. D.; PIMENTA, A. S.; SANTOS, C. S.; RODRIGUES, G. S. D. O.; ...; MOURA, Y. B. F. Eficiência do extrato pirolenhoso de jurema preta (*Mimosa tenuiflora* [Willd.] Poiret) como antisséptico em gatas (*Felis catus*) submetidas à ovariossalpingohisterectomia. **Animais**, v. 12, n. 18, pág. 2325, 2022.

FERREIRA, D. A. F.; FERREIRA, M. B.; FAVERO, S.; CAROLLO, C. A. Biological activity of sugarcane pyroligneous acid against *Spodoptera frugiperda* (JE Smith, 1797) (Lepidoptera: Noctuidae) larvae. **African Journal of Biotechnology**, v. 12, n. 43, p. 6241-6244, 2013.

FERREIRA, M. D.; SPRICIGO, P. C. Colorimetria-princípios e aplicações na agricultura. 2017.

FLINK, J.; GEJL-HANSE, F. Retention of organic volatiles in freeze-dried carbohydrate solutions. Microscopic observations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 691-694, 1972.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS — FAO. FAO STAT. Forestry Production and Trade. 2022. Accessed in 2024, Apr. 23. Available in: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>

FRISING, T.; NOÏK, C.; DALMAZZONE, C. The liquid/liquid sedimentation process: from droplet coalescence to technologically enhanced water/oil emulsion gravity separators: a review. **Journal of dispersion science and technology**, v. 27, n. 7, p. 1035-1057, 2006.

GALLIFUOCO, A.; TAGLIERI, L.; SCIMIA, F.; PAPA, A. A.; DI GIACOMO, G. Hydrothermal conversions of waste biomass: Assessment of kinetic models using liquid-phase electrical conductivity measurements. **Waste management**, v. 77, p. 586-592, 2018.

GAMA, G. S. P.; PIMENTA, A. S.; FEIJÓ, F. M. C.; DOS SANTOS, C. S.; CASTRO, R. V. O.; DE AZEVEDO, T. K. B.; DE MEDEIROS, L. C. D. Effect of pH on the antimicrobial activity of wood vinegar (pyroligneous extract) from *Eucalyptus*. **Research Square**, 2022.

GÁMEZ, S.; GONZÁLEZ-CABRIALES, J. J.; RAMÍREZ, J. A.; GARROTE, G.; VÁZQUEZ, M. Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. **Journal of food engineering**, v. 74, n. 1, p. 78-88, 2006.

GARCIA-PEREZ, M.; CHAALA, A.; PAKDEL, H.; KRETSCHMER, D.; ROY, C. Characterization of bio-oils in chemical families. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, n. 4, p. 222-242, 2007.

GERO, L.; SMYRL, T. G. Behavior of Low Molecular Weight Organic Acids During Freeze Drying. **Journal of Food Science**, v. 47, n. 3, p. 954-957, 1982.

GHOLIZADEH, M.; HU, X.; LIU, Q. A mini review of the specialties of the bio-oils produced from pyrolysis of 20 different biomasses. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 114, p. 109313, 2019.

GUERREIRO, J. C.; BENTO, F. S. B.; SILVESTRE, C. S. Efeito da incorporação de extrato pirolenhoso em substrato no desenvolvimento inicial de mudas de tomate. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 8, n. 1, 2012.

GOMES, F. J. B.; COLODETTE, J. L.; BURNET, A.; BATALHA, L. A. R.; SANTOS, F. A.; DEMUNER, I. F. Thorough characterization of Brazilian new generation of eucalypt clones and grass for pulp production. **International Journal of Forestry Research**, v. 2015, 2015.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; DE OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.29, n.1, p.129-137, 2005.

GRANCHAROV, G.; ATANASOVA, M. D.; KALINOVA, R.; TULESHKOV, P.; PETROV, P. D.; MARINOVA, M. K.; ... SIMEONOV, S. P. Biorenewable Oxypropylated Pentane-1, 2, 5-triol as a Source for Incorporation in Rigid Polyurethane Foams. **Polymers**, v. 15, n. 20, p. 4148, 2023.

GREWAL, A.; ABBEY, L.; GUNUPURU, L. R. Production, prospects and potential application of pyroligneous acid in agriculture. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 135, p. 152-159, 2018.

GUO, G.; WANG, Q.; HUANG, Q.; FU, Q.; LIU, Y.; WANG, J.; ... ZHANG, J. Effect of pyrolysis temperature on the characterisation of dissolved organic matter from pyroligneous acid. **Molecules**, v. 26, n. 11, p. 3416, 2021.

HARRIS, D.C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2008, 868p.

HAYKIRI-ACMA, H; S. YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK, S.; Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis, **Fuel Process. Technol.** 91 (2010) 759–764.

HE, F.; MU, L.; YAN, G. L.; LIANG, N. N.; PAN, Q. H.; WANG, J.; ...; DUAN, C. Q. Biosynthesis of anthocyanins and their regulation in colored grapes. **Molecules**, v. 15, n. 12, p. 9057-9091, 2010.

HIROHATA, O.; WAKABAYASHI, T.; TASAKA, K.; FUSHIMI, C.; FURUSAWA, T.; KUCHONTHARA, P.; TSUTSUMI, A. Release behavior of tar and alkali and alkaline earth metals during biomass steam gasification. **Energy & fuels**, v. 22, n. 6, p. 4235-4239, 2008.

HODGE, G. R.; ACOSTA, J. J.; UNDA, F.; WOODBRIDGE, W. C.; MANSFIELD, S. D. Global near infrared spectroscopy models to predict wood chemical properties of *Eucalyptus*. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 26, n. 2, p. 117-132, 2018.

HOU, X.; QIU, L.; LUO, S.; KANG, K.; ZHU, M.; YAO, Y. Chemical constituents and antimicrobial activity of wood vinegars at different pyrolysis temperature ranges obtained from *Eucommia ulmoides* Olivers branches. **RSC advances**, v. 8, n. 71, p. 40941-40949, 2018.

HU, B.; LU, Q.; JIANG, X.; DONG, X.; CUI, M.; DONG, C.; YANG, Y. Pyrolysis mechanism of glucose and mannose: The formation of 5-hydroxymethyl furfural and furfural. **Journal of energy chemistry**, v. 27, n. 2, p. 486-501, 2018.

HU, S. C.; CHENG, J.; WANG, W. P.; ZHU, Y. H.; KANG, K.; ZHU, M. Q.; HUANG, X. H. Preparation and analysis of pyroligneous liquor, charcoal and gas from lacquer wood by carbonization method based on a biorefinery process. **Energy**, v. 239, p. 121918, 2022.

HU, X.; WANG, Y.; MOURANT, D.; GUNAWAN, R.; LIEVENS, C.; CHAIWAT, W.; GHOLIZADEH, M.; WU, L.; LI, X.; LI, CHUN-ZHU. Polymerization on heating up of bio-oil: A model compound study. **AIChE Journal**, v. 59, n. 3, p. 888-900, 2013.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **IBÁ**. Relatório Anual IBÁ. p. 1–91, 2023.

İBRAHİM, K. O. Ç.; YILDIZ, Ş.; YARDIM, E. N. Effect of some pesticides and wood vinegar on soil nematodes in a wheat agro-ecosystem. **Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi**, v. 23, n. 3, p. 621-633, 2020.

JACKSON, R. S. **Wine science: principles and applications**. Academic press, 2008.

JENDOUBI, N.; BROUST, F.; COMMANDRE, J. M.; MAUVIEL, G.; SARDIN, M.; LEDE, J. Inorganics distribution in bio oils and char produced by biomass fast pyrolysis: The key role of aerosols. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 1, p. 59-67, 2011.

JESUS, M. S.; CARNEIRO, A. D. C. O.; MARTINEZ, C. L. M.; VITAL, B. R.; CARNEIRO, A. P. S.; DE ASSIS, M. R. Thermal decomposition fundamentals in large-diameter wooden logs during slow pyrolysis. **Wood science and technology**, v. 53, p. 1353-1372, 2019.

JIANG, X.; ELLIS, N. Upgrading bio-oil through emulsification with biodiesel: thermal stability. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2699-2706, 2010.

JIN, S.; LI, M.; LIU, Z.; LIU, R.; LI, Y.; ZHU, Y.; ... SUN, Y. Study on the correlation between color and taste of beauty tea infusion and the pivotal contributing compounds based on UV–visible spectroscopy, taste equivalent quantification and metabolite analysis. **Food Chemistry: X**, p. 101192, 2024.

JINDO, K.; GORON, T. L.; KUREBITO, S.; MATSUMOTO, K.; MASUNAGA, T.; MORI, K.; MIYAKAWA, K.; NAGAO, S.; TOKUNARI, T. Sustainable plant growth promotion and chemical composition of pyroligneous acid when applied with biochar as a soil amendment. **Molecules**, v. 27, n. 11, p. 3397, 2022.

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.

KANAUJIA, P. K., SHARMA, Y. K., GARG, M. O., TRIPATHI, D., SINGH, R. 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, 2014.

KARA, M.; SOYLU, S.; SOYLU, E. M.; UYSAL, A.; KURT, Ş.; TÜRKMEN, M. Determination of the chemical composition and antifungal activity of wood vinegar (pyrolygneous acid) against the onion bulb rot disease caused by *Fusarium proliferatum*. **Journal of Crop Health**, v. 76, n. 1, p. 75-85, 2024.

KARTAL, S. N.; IMAMURA, Y.; TSUCHIYA, F.; OHSATO, K. Preliminary evaluation of fungicidal and termiticidal activities of filtrates from biomass slurry fuel production. **Bioresource Technology**, v. 95, n. 1, p. 41-47, 2004.

KIBET, J.; KHACHATRYAN, L.; DELLINGER, B. Molecular products and radicals from pyrolysis of lignin. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 23, p. 12994-13001, 2012.

KIM, T. S.; KIM, J. Y.; KIM, K. H.; LEE, S.; CHOI, D.; CHOI, I. G.; CHOI, J. W. The effect of storage duration on bio-oil properties. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 95, p. 118-125, 2012.

KLEINHENZ, M. D.; BUMGARNER, N. R. Using Brix as an indicator of vegetable quality. Linking measured values to crop management. Fact Sheet. Agriculture and Natural Resources. **The Ohio State University, Columbus, OH**, 2012.

KORIFI, R.; LE DRÉAU, Y.; ANTINELLI, J. F.; VALLS, R.; DUPUY, N. CIEL* a* b* color space predictive models for colorimetry devices—Analysis of perfume quality. **Talanta**, v. 104, p. 58-66, 2013.

LAN, J.; LIU, P.; FU, P.; LIU, X.; XIE, M.; JIANG, S.; ...; WANG, J. Palladium confined in pure-silica TON zeolite for furfuryl alcohol hydrogenation into tetrahydrofurfuryl alcohol. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 322, p. 111161, 2021.

LEIJENHORST, E. J.; WOLTERS, W.; VAN DE BELD, L.; PRINS, W. Inorganic element transfer from biomass to fast pyrolysis oil: Review and experiments. **Fuel Processing Technology**, v. 149, p. 96-111, 2016.

LENG, L.; LI, H.; YUAN, X.; ZHOU, W.; HUANG, H. Bio-oil upgrading by emulsification/microemulsification: a review. **Energy**, v. 161, p. 214-232, 2018.

LEVINE, I. N. **Físico-Química**, tradução: EC da Silva e OE Barcia, LTC, Rio de Janeiro, v. 1, 2012.

LI, F.; ZHOU, S.; DU, L.; ZHAO, J.; HANG, J.; WANG, X. Aqueous-phase chemistry of atmospheric phenolic compounds: A critical review of laboratory studies. **Science of The Total Environment**, v. 856, p. 158895, 2023.

LI, R.; NARITA, R.; NISHIMURA, H.; MARUMOTO, S.; YAMAMOTO, S. P.; OUDA, R.; YATAGAI, M.; FUJITA, T.; WATANABE, T. Antiviral activity of phenolic derivatives in pyrolygneous acid from hardwood, softwood, and bamboo. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 1, p. 119-126, 2018.

LI, Z.; ZHANG, Z.; WU, L.; ZHANG, H.; WANG, Z. Characterization of five kinds of wood vinegar obtained from agricultural and forestry wastes and identification of major antioxidants in wood vinegar. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 35, p. 12-20, 2019.

LIMA, M. D. C.; DE SOUSA, C. P.; FERNANDEZ-PRADA, C.; HAREL, J.; DUBREUIL, J. D.; DE SOUZA, E. L. A review of the current evidence of fruit phenolic compounds as potential antimicrobials against pathogenic bacteria. **Microbial pathogenesis**, v. 130, p. 259-270, 2019.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer Verlag, 1992. 578 p.

LINGLE, S. E.; TEW, T. L.; RUKAVINA, H.; BOYKIN, D. L. Post-harvest changes in sweet sorghum I: Brix and sugars. **Bioenergy research**, v. 5, p. 158-167, 2012.

LIU, Xuegui; SUN, H.; GAO, P.; LIU, C.; DING, X.; HUANG, M.; ... ZHANG, L. Antioxidant properties of compounds isolated from wood vinegar by activity-guided and pH-gradient extraction. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 38, n. 4, p. 313-323, 2018.

LIU, Xinyou.; ZHA, Y.; LI, X.; LI, Y.; FENG, X.; BAGAVATHIANNAN, M.; ZHANG, C.; QU, M.; YU, J. The use of wood vinegar as a non-synthetic herbicide for control of broadleaf weeds. **Industrial Crops and Products**, v. 173, p. 114105, 2021.

LIU, Z.; NIU, W.; CHU, H.; ZHOU, T.; NIU, Z. Effect of the carbonization temperature on the properties of biochar produced from the pyrolysis of crop residues. **BioResources**, v. 13, n. 2, p. 3429-3446, 2018.

LORRAIN, B.; KY, I.; PECHAMAT, L.; TEISSEDRE, P. L. Evolution of analysis of polyphenols from grapes, wines, and extracts. **Molecules**, v. 18, n. 1, p. 1076-1100, 2013.

LOUREIRO, B. A.; VIEIRA, T. A. S.; COSTA, L. J.; SILVA, A. B.; ASSIS, M. R. D.; TRUGILHO, P. F. Selection of superior clones of *Corymbia* hybrids based on wood and charcoal properties. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 21, n. 4, p. 619-630, 2019.

LU, Q.; LI, Wen-Zhi; ZHU, Xi-Feng. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy conversion and management**, v. 50, n. 5, p. 1376-1383, 2009.

LU, X.; JIANG, J.; HE, J.; SUN, K.; SUN, Y. Effect of pyrolysis temperature on the characteristics of wood vinegar derived from Chinese fir waste: A comprehensive study on its growth regulation performance and mechanism. **ACS omega**, v. 4, n. 21, p. 19054-19062, 2019.

MA, X.; WEI, Q.; ZHANG, S.; SHI, L.; ZHAO, Z. Isolation and bioactivities of organic acids and phenols from walnut shell pyrolygneous acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 2, p. 338-343, 2011.

MANU, R.; SANGSRICHAN, S. Evaluation of antioxidation and radical scavenging activities in pyrolygneous acid samples. In: **Pure and applied chemistry international conference**. p. 51-53. 2009.

MARTÍNEZ, M. G.; OHRA-AHO, T.; TAMMINEN, T.; DA SILVA PEREZ, D.; CAMPARGUE, M.; DUPONT, C. Detailed structural elucidation of different lignocellulosic

biomass types using optimized temperature and time profiles in fractionated Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 140, p. 112-124, 2019.

MARUMOTO, S.; YAMAMOTO, S. P.; NISHIMURA, H.; ONOMOTO, K.; YATAGAI, M.; YAZAKI, K.; FUJITA, T.; WATANABE, T. Identification of a germicidal compound against picornavirus in bamboo pyrolytic acid. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 60, n. 36, p. 9106-9111, 2012.

MASCARENHAS, M. H. T.; LARA, J. F. R.; PURCINO, H. M. A.; SIMÕES, J. C.; MOREIRA, D. C.; FACION, C. E. Efeito da utilização do extrato pirolítico na produtividade da alface. **Revista Brasileira de Horticultura**, v. 24, n. 1, p. 3122-3125, 2006.

MASSUQUE, J.; LIMA, M. D. R.; DA SILVA, P. H. M.; DE PAULA PROTÁSIO, T.; TRUGILHO, P. F. Potential of charcoal from non-commercial *Corymbia* and *Eucalyptus* wood for use in the steel industry. **Renewable Energy**, v. 211, p. 179-187, 2023.

MATHEW, S.; ZAKARIA, Z. A.; MUSA, N. F. Antioxidant property and chemical profile of pyrolytic acid from pineapple plant waste biomass. **Process Biochemistry**, v. 50, n. 11, p. 1985-1992, 2015a.

MATHEW, S.; ZAKARIA, Z. A. Pyrolytic acid—the smoky acidic liquid from plant biomass. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 99, n. 2, p. 611-622, 2015b.

MAUER, L. J.; BRADLEY, R. L. Moisture and total solids analysis. **Food analysis**, p. 257-286, 2017.

MAZET, J. F.; TRIBOULOT-TROUY, M. C.; MERLIN, A.; JANIN, G.; DEGLISE, X. Modification de couleur du bois de chênes européens exposés à la lumière solaire. In: **Annales des sciences forestières**. EDP Sciences, p. 119-146, 1993.

MCGUIRE, R. G. Reporting of objective color measurements. *HortScience*, v. 27, n. 12, p. 1254-1255, 1992.

MEDEIROS, L. C. D. D.; PIMENTA, A. S.; BRAGA, R. M.; CARNAVAL, T. K. D. A.; MEDEIROS, P. N.; MELO, D. M. D. A. Effect of pyrolysis heating rate on the chemical composition of wood vinegar from *Eucalyptus urograndis* and *Mimosa tenuiflora*. **Revista Árvore**, v. 43, 2020.

MENG, J.; MOORE, A.; TILOTTA, D.; KELLEY, S.; PARK, S. Toward understanding of bio-oil aging: accelerated aging of bio-oil fractions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 8, p. 2011-2018, 2014.

MENG, J.; MOORE, A.; TILOTTA, D. C.; KELLEY, S. S.; ADHIKARI, S.; PARK, S. Thermal and storage stability of bio-oil from pyrolysis of torrefied wood. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 8, p. 5117-5126, 2015.

MISSIO, A. L.; MATTOS, B. D.; GATTO, D. A.; LIMA, E. A. Thermal analysis of charcoal from fast-growing eucalypt wood: influence of raw material moisture content. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 34, n. 3, p. 191-201, 2014.

MISURI, F.; MARRI, L. Antibacterial activity of wood distillate from residual virgin chestnut biomass. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 79, n. 1, p. 237-239, 2021.

MONTAZERI, N.; OLIVEIRA, A. C.; HIMELBLOOM, B. H.; LEIGH, M. B.; CRAPO, C. A. Chemical characterization of commercial liquid smoke products. **Food science & nutrition**, v. 1, n. 1, p. 102-115, 2013.

MORI, C. L. S. D. O.; MORI, F. A.; LIMA, J. T.; TRUGILHO, P. F.; OLIVEIRA, A. C. Influência das características tecnológicas na cor da madeira de eucaliptos. **Ciência Florestal**, v. 14, p. 123-132, 2004.

MUN, Sung-Phil; KU, Chang-Sub; PARK, Sang-Bum. Physicochemical Characterization of pyrolyzates produced from carbonization of lignocellulosic biomass in a batch-type mechanical kiln. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 127-132, 2007.

MUN, Sung Phil; KU, Chang Sub. Pyrolysis GC-MS analysis of tars formed during the aging of wood and bamboo crude vinegars. **Journal of wood science**, v. 56, p. 47-52, 2010.

MURO-ABAD, J. I.; GOMES, E. A.; CANCIO, O. N.; ARAUJO, E. F. Genetic analysis of *Eucalyptus urophylla* and *E. grandis* clones selected in commercial crops from the Brazilian Amazon by RAPD markers. **Silvae genética**, v. 50, n. 5-6, p. 177-180, 2001.

NAGAIHAH, P.; BURRI, D. R.; SEETHA, R. R. K. Efficient selective synthesis of furfuryl alcohol from furfural over non-noble metal supported on bio-waste rice husk-derived carbon, silica, and carbon silica catalysts. **Emergent Materials**, v. 7, n. 1, p. 187-194, 2024.

NEVES, T. A.; DE PAULA PROTÁSIO; T., COUTO A. M.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, V. O.; VIEIRA, C. M. M. Avaliação de clones de Eucalyptus em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 68, p. 319-319, 2011.

OASMAA, A.; ELLIOTT, D. C.; KORHONEN, J. Acidity of biomass fast pyrolysis bio-oils. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 12, p. 6548-6554, 2010

OASMAA, A.; KUOPPALA, E. Fast pyrolysis of forestry residue. 3. Storage stability of liquid fuel. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 4, p. 1075-1084, 2003.

OASMAA, A.; KUOPPALA, E. Solvent fractionation method with brix for rapid characterization of wood fast pyrolysis liquids. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 6, p. 4245-4248, 2008.

OH, E.; JEON, B. Synergistic anti-Campylobacter jejuni activity of fluoroquinolone and macrolide antibiotics with phenolic compounds. **Frontiers in Microbiology**, v. 6, p. 1129, 2015.

OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. v.3. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1976

OHRA-AHO, T.; GHALIBAF, M.; ALÉN, R.; LINDFORS, C.; OASMAA, A. Analysis of Lipophilic Extractives from Fast Pyrolysis Bio-Oils. **Energy & Fuels**, v. 36, n. 11, p. 5797-5804, 2022.

OLIVEIRA, A. C.; CARNEIRO, A. C. O.; PEREIRA, B. L. C.; VITAL, B. R.; CARVALHO, A. M. M. L.; TRUGILHO, P. F. Otimização da produção do carvão vegetal por meio do controle de temperaturas de carbonização. **Revista Árvore**. V.37: p.557-566. 2013.

OLIVEIRA, L. P. D.; CARNEIRO, A. D. C. O.; PERES, L. C.; DEMUNER, I. F.; FERREIRA, S. O.; FERNANDES, S. A.; JORGE, F. D. J. Wood and charcoal quality in the selection of *Eucalyptus spp.* clones and *Corymbia torelliana* X *Corymbia citriodora* for steel industry. **Revista Árvore**, v. 47, p. e4722, 2023.

OLIVEIRA, R. B. **Caracterização funcional de adjuvantes em soluções aquosas**. 2011. 134 f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2011.

ORAMAHI, H. A.; MAURISA, T.; DARWATI, H.; RIFANJANI, S. Optimization and Characterization of Liquid Smoke Produced by *Terminalia catappa* Wood Pyrolysis and its In Vitro Antifungal Activity. **Science and Technology Indonesia**, v. 9, n. 1, p. 207-214, 2024.

ORAMAHI, H. A.; YOSHIMURA, T. Antifungal and antitermitic activities of wood vinegar from *Vitex pubescens* Vahl. **Journal of wood science**, v. 59, p. 344-350, 2013.

PARK, L. K.; LIU, J.; YIACOUMI, S.; BOROLE, A. P.; TSOURIS, C. Contribution of acidic components to the total acid number (TAN) of bio-oil. **Fuel**, v. 200, p. 171-181, 2017.

PATWARDHAN, P. R.; BROWN, R. C.; SHANKS, B. H. Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose. **ChemSusChem**, v. 4, n. 5, p. 636-643, 2011.

PENG, J.; ZHANG, D.; WU, Y.; WANG, H.; TIAN, X.; DING, M. Selectivity control of furfuryl alcohol upgrading to 1, 5-pentanediol over hydrotalcite-derived Ni-Co-Al catalyst. **Fuel**, v. 332, p. 126261, 2023.

PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. D. C. O.; CARVALHO, A. M. M. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, A. C.; FONTES, M. P. F. Influence of chemical composition of *Eucalyptus* wood on gravimetric yield and charcoal properties. **BioResources**, v. 8, n. 3, p. 4574-4592, 2013.

PEREIRA, E. G.; MARTINS, M. A.; PECENKA, R.; CARNEIRO, A. C. O. Pyrolysis gases burners: Sustainability for integrated production of charcoal, heat and electricity. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 592-600, 2017.

PEREIRA, E. G.; SIQUEIRA, H. F.; MAGALHAES, M. A. GUIRARDI, B. D., MARTINS, M. A. Potential use of wood pyrolysis coproducts: A review. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 41, n. 1, p. e13705, 2022.

PESENTI, M. C. **Caracterização química do extrato pirolenhoso obtido a partir de *Eucalyptus grandis* e testes alelopáticos da fração destilada**. 2021. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

PETCHPOUNG, K.; SOIKLOM, S.; SIRI-ANUSORNSAK W.; KHLANGSAP, N.; TARA, A.; MANEEBOON, T. Predicting antioxidant activity of wood vinegar using color and spectrophotometric parameters. **MethodsX**, v. 7, p. 100783, 2020.

PIMENTA, A. S.; FASCIOTTI, M.; MONTEIRO, T. V.; LIMA, K. M. Chemical composition of pyrolygneous acid obtained from *Eucalyptus* GG100 clone. **Molecules**, v. 23, n. 2, p. 426, 2018.

PRAMPOLINI, G.; D'ISCHIA, M.; FERRETTI, A. The phenoxy group-modulated interplay of cation- π and σ -type interactions in the alkali metal series. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 46, p. 27105-27120, 2020.

PROTÁSIO, T. P.; SCATOLINO, V. M.; ARAÚJO, A. C. C.; OLIVEIRA, A. F. C. F.; FIGUEIREDO, I. C. R.; ASSIS, M. R.; TRUGILHO, P. F. Assessing proximate composition, extractive concentration, and lignin quality to determine appropriate parameters for selection of superior *Eucalyptus* firewood. **BioEnergy Research**, v. 12, p. 626-641, 2019.

PROTÁSIO, T. P.; SCATOLINO, M.V.; LIMA, M. D. R.; ARAÚJO, A. C. C.; FIGUEIREDO, I. C. R.; BUFALINO, L.; HEIN, P. R. G.; PAULO FERNANDO TRUGILHO. Insights in quantitative indexes for better grouping and classification of *Eucalyptus* clones used in combustion and energy cogeneration processes in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 143, p. 105835, 2020.

PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; ARAÚJO, A. C. C.; BASTOS, T. A.; SEBASTIÃO CARLOS DA SILVA ROSADO, S. C. S.; PINTO, J. F. N. Classificação de clones de *Eucalyptus* por meio da relação siringil/guaiacil e das características de crescimento para uso energético. **Scientia Forestalis**, v. 45, n. 114, p. 327-341, 2017

QIN, L.; SHAO, Y.; HOU, Z.; JIANG, E. Effect of temperature on the physicochemical characteristics of pine nut shell pyrolysis products in a screw reactor. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 42, n. 22, p. 2831-2843, 2020.

QUEIROZ, L.E.G.; BARRICHELO, L.R.S. **O Eucalipto: Um século no Brasil**, 1st ed., Antonio Bellini Editora & Cultura, São Paulo, SP, 2007.

RABIU, Z.; HAMZAH, M. A. A. M.; HASHAM, R.; ZAKARIA, Z. A. Characterization and antiinflammatory properties of fractionated pyrolygneous acid from palm kernel shell. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 30, p. 40535-40543, 2021.

RAMBO, M. K. D.; RAMBO, M. C. D.; ALMEIDA, K. J. C. R.; ALEXANDRE, G. P. Estudo de análise termogravimétrica de diferentes biomassas lignocelulósicas utilizando a análise por componentes principais. **Ciência e Natura**. v. 37, n. 3, pp. 862-868, 2015.

RAMOS, D. C.; CARNEIRO, A. C. O.; TANGSTAD, M.; PEREIRA, B. L. C.; SAADIEH, R.; OLIVEIRA, A. C.; VITAL, B. R. Reactivity assessment of charcoal for use in silicon production. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 79, p. 537-546, 2021.

RAMOS, E. M; GOMIDE, L. A. M. **Avaliação da Qualidade de Carnes: Fundamentos e Metodologias**. Viçosa-MG: Editora UFV, 2017, 2º ed., 473p.

REEVE, R. M. Histological and histochemical changes in developing and ripening peaches. I. The catechol tannins. **American Journal of Botany**, v. 46, n. 3, p. 210-217, 1959.

REIS, A. A.; PROTÁSIO, T. P.; MELO, I. C. N. A.; TRUGILHO, P. F.; CARNEIRO, A. D. C. O. Composição da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus urophylla* em diferentes locais de plantio. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 32, n. 71, p. 277-277, 2012.

REN, S.; YE, X. P. Stability of crude bio-oil and its water-extracted fractions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 132, p. 151-162, 2018

RIBEIRO, M. R.; GUIMARÃES, Y. M.; SILVA, I. F.; ALMEIDA, C. A.; SILVA, M. S. V.; NASCIMENTO, M. A.; SILVA, U. P.; VAREJÃO, E. V. V.; RENATO, N. S.; TEIXEIRA, A. P. C.; LOPES, R. P. Synthesis of value-added materials from the sewage sludge of cosmetics industry effluent treatment plant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105367, 2021.

ROCHA, D. N.; BARBOSA, E. G.; RENATO, N. S.; VAREJÃO, E. V. V.; SILVA, U. P.; ARAUJO, M. E. V.; MARTINS, M. A. Improving biofuel production by thermochemical conversion of defatted *Scenedesmus obliquus* biomass. **Journal of Cleaner Production**, v. 275, p. 124090, 2020.

ROMERO, R.; SALGADO, P. R.; SOTO, C.; CONTRERAS, D.; MELIN, V. An experimental validated computational method for pKa determination of substituted 1, 2-dihydroxybenzenes. **Frontiers in Chemistry**, v. 6, p. 208, 2018.

ROVER, M. R.; BROWN, R. C. Quantification of total phenols in bio-oil using the Folin-Ciocalteu method. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 366-371, 2013.

ROWELL, R. M.; PETERSEN, R. Tshabalala. MA, Cell wall chemistry. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**, Rowell RM (org.), CRC Press, Boca Raton, FL, USA, p. 64-65, 2013.

RUI, Z.; WEI, D.; ZHIBIN, Y.; CHAO, Z.; XIAOJUAN, A. J. J. C. P. R. Effects of wood vinegar on the soil microbial characteristics. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 6, n. 3, p. 1254-60, 2014.

SABER, F. R.; MUNEKATA, P. E. S.; RIZWAN, K.; EL-NASHAR, H. A. S.; FAHMY, N. M.; ALY, S. H.; EL-SHAZLY, M.; BOUYAHYA, A.; LORENZO, J. M. Family Myrtaceae: The treasure hidden in the complex/diverse composition. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, p. 1-19, 2023.

SALUEÑA, B. H.; GAMASA, C. S.; RUBIAL, J. M. D.; ODRIÓZOLA, C. A. CIELAB color paths during meat shelf life. **Meat science**, v. 157, p. 107889, 2019.

SANTOS, R. D.; CARNEIRO, A. D. C.; CASTRO, A. F. M.; CASTRO, R. V. O.; BIANCHE, J. J.; SOUZA, M. D.; CARDOSO, M. T. Correlation of quality parameters of wood and charcoal of clones of *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 39, n. 90, p. 221-230. 2011.

SARAVANAN, A.; KUMAR, P. S.; JEEVANANTHAM, S.; KARISHMA, S.; VO, D. V. N. Recent advances and sustainable development of biofuels production from lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 344, p. 126203, 2022.

SARCHAMI, T.; BATTI, N.; BERRUTI, F. Production and separation of acetic acid from pyrolysis oil of lignocellulosic biomass: a review. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 15, n. 6, p. 1912-1937, 2021.

SASAKI, R. S.; TEIXEIRA, M. M.; SANTIAGO, H.; MADUREIRA, R. P.; MACIEL, C. F. S.; FERNANDES, H. C. Adjuvantes nas propriedades físicas da calda, espectro e eficiência de eletrificação das gotas utilizando a pulverização eletrostática. **Ciência Rural**, v. 45, p. 274-279, 2015.

SCAN – SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD TESTING COMMITTEE. **SCAN Test Methods**. Estocolmo: SCAN, 6p. 2009.

SCHEIRS, J.; CAMINO, G.; TUMIATTI, W. Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 5, p. 933-942, 2001.

SHELLER, H. V.; ULVSKOV, P. Hemicelluloses. **Annual review of plant biology**, v. 61, p. 263-289, 2010.

SCHNITZER, J. A. Extrato pirolenhoso no cultivo de orquídeas. 2009. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

SCHNITZER, J. A.; SU, M. J.; VENTURA, M. U.; FARIA, R. T. D. Doses de extrato pirolenhoso no cultivo de orquídea. **Revista Ceres**, v. 62, p. 101-106, 2015.

SHANG, W.; WANG, Z.; HE, S.; HE, D.; LIU, Y.; FU, Z. Research on the relationship between phenolic acids and rooting of tree peony (*Paeonia suffruticosa*) plantlets in vitro. **Scientia Horticulturae**, v. 224, p. 53-60, 2017.

SHEBANI, A. N.; VAN REENEN, A. J.; MEINCKEN, M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. **Thermochimica Acta**, v. 471, n. 1-2, p. 43-50, 2008.

SHEN, D.; XIAO, R.; GU, S.; LUO, K. The pyrolytic behavior of cellulose in lignocellulosic biomass: a review. **RSC advances**, v. 1, n. 9, p. 1641-1660, 2011.

SHIPLEY, B.; VU, Thi-Tam. Dry matter content as a measure of dry matter concentration in plants and their parts. **New Phytologist**, v. 153, n. 2, p. 359-364, 2002.

SILVA, A. V.; SILVA, C. M.; FILHO, M. C. O.; PESSOA, W. R. L. S.; SANTOS, A. A.; RIBEIRO, A. V.; PICANÇO, M. C. Pyroligneous Acid Controls *Aphis craccivora* (Hemiptera: Aphididae) and Increases Cowpea [*Vigna unguiculata* (L., Walp)] Productivity. **American Academic Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences**, v. 79, n. 1, p. 147-153, 2021.

SILVA, B. A.; FEIJÓ, F. M. C.; ALVES, N. D.; PIMENTA, A. S.; BENICIO, L. D. M.; DA SILVA JÚNIOR, E. C.; ...; NETO, E. D. S. L. Use of a product based on wood vinegar of Eucalyptus clone I144 used in the control of bovine mastitis. **Veterinary Microbiology**, v. 279, p. 109670, 2023.

SILVA, D. W.; CANEPELLE, E.; WRITZL, T. C.; STEFFLER, A. D.; STEIN, J. E. S.; GUERRA, D.; ...; REDIN, M. Efeito do extrato pirolenhoso no desenvolvimento inicial de plantas de milho e feijão. **Revista Eletrônica Científica da UERGS**, v. 7, n. 1, p. 93-102, 2021.

SILVA, M. F. da; FORTES, M. M.; SETTE JUNIOR, C. R.. Characteristics of wood and charcoal from Eucalyptus clones. **Floresta e Ambiente**, v. 25, p. e20160350, 2018.

SILVEIRA, L. M. **Introdução à teoria da cor**. Curitiba-PR: UTFPR Editora, 2º ed., 169p, 2015.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. In: **Methods in enzymology**. Academic press, 1999. p. 152-178.

SIQUEIRA, H. F. **Aproveitamento dos gases da carbonização para secagem da madeira e produção de carvão vegetal**. 2021. 116 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2021.

SIVARAM, A. K.; PANNEERSELVAN, L.; MUKUNTHAN, K.; MEGHARAJ, M. Effect of pyrolygneous acid on the microbial community composition and Plant Growth-Promoting Bacteria (PGPB) in soils. **Soil Systems**, v. 6, n. 1, p. 10, 2022.

SJOSTROM, Eero. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. Gulf professional publishing, 1993.

SOARES, V. C.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; PEREIRA, A. J.; HÖFLER, J. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 38, p. 543-549, 2014.

SOARES, V. C.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; HÖFLER, J.; PEREIRA, A. J. Properties of *Eucalyptus* wood hybrids and charcoal at three ages. **Cerne**, v. 21, n. 2, p. 191-197, 2015.

SOARES, W. N. C.; LIRA, G. P. O.; SANTOS, C. S.; DIAS, G. N.; PIMENTA, A. S.; PEREIRA, A. F.; ...; FEIJÓ, F. M. C. Pyrolygneous acid from *Mimosa tenuiflora* and *Eucalyptus urograndis* as an antimicrobial in dairy goats. **Journal of Applied Microbiology**, v. 131, n. 2, p. 604-614, 2021.

SOGI, D. S.; SIDDIQ, M.; GREIBY, I.; DOLAN, K. D. Total phenolics, antioxidant activity, and functional properties of ‘Tommy Atkins’ mango peel and kernel as affected by drying methods. **Food chemistry**, v. 141, n. 3, p. 2649-2655, 2013.

SOGHRATI, E.; CHOONG, C.; POH, C. K.; KAWI, S.; BORGNA, A. Single-Pot Conversion of Tetrahydrofurfuryl Alcohol into Tetrahydropyran over a Ni/HZSM-5 Catalyst under Aqueous-Phase Conditions. **ChemCatChem**, v. 9, n. 8, p. 1402-1408, 2017.

SONG, Q. H.; NIE, J. Q.; REN, M. G.; GUO, Q. X. Effective phase separation of biomass pyrolysis oils by adding aqueous salt solutions. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 6, p. 3307-3312, 2009.

SRIVASTAVA, R. K.; SHETTI, N. P.; REDDY, K. R.; KWON, E. E.; NADAGOUDA, M. N.; AMINABHAVI, T. M. Biomass utilization and production of biofuels from carbon neutral materials. **Environmental Pollution**, v. 276, p. 116731, 2021.

STANKOVIKJ, F.; MCDONALD, A. G.; HELMS, G. L.; GARCIA-PEREZ, M. Quantification of bio-oil functional groups and evidences of the presence of pyrolytic humins. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 8, p. 6505-6524, 2016.

STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B.; SOTOMAYOR, M. D. P. T. **Métodos eletroanalíticos: Conceitos, experimentos e aplicações**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2021.

STRAITS RESEARCH. Wood Vinegar Market. Disponível em: <https://straitsresearch.com/report/wood-vinegar-market>. Acessado em: 14 de maio de 2024.

SUI, H.; SHAO, J.; AGBLEVOR, F. A.; ZHANG, Y.; WANG, X.; YANG, H.; CHEN, H. Fractional condensation and aging of pyrolysis oil from cotton stalk. **Biomass and Bioenergy**, v. 174, p. 106837, 2023.

SURESH, G.; PAKDEL, H.; ROUISSI, T.; BRAR, S. K.; DIARRA, M.; ROY, C. Evaluation of pyrolygneous acid as a therapeutic agent against Salmonella in a simulated gastrointestinal tract of poultry. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 51, n. 3, p. 1309-1316, 2020.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **T 204 cm-17: solvent extractives of wood and pulp**. In: **TAPPI test methods**. Atlanta, USA, 2017

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **UM 250: Acid-Soluble Lignin in Wood and Pulp**. In: **TAPPI Standart methods**. Atlanta, USA, 2000

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **T 222 Om-02: Acid Insoluble Lignin in Wood and Pulp**. In: **TAPPI Standart methods**. Atlanta, USA, 2000.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **T 257 sp-21: sampling and preparing wood for analysis**. In: **TAPPI test methods**. Atlanta, USA, 2021

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **T 264 cm-22: preparation of wood for chemical analysis**. In: **TAPPI test methods**. Atlanta, USA, 2022.

TEO, C. L. Antimicrobial Study Of Pyrolygneous Extract From Rhizophora Apiculate Against Urinary Tract Pathogens. **Jurnal Teknologi**, v. 84, n. 1, p. 49-55, 2022.

THEAPPARAT, Y.; CHANDUMPAL, A.; LEELASUPHAKUL, W.; LAEMSAK, N.; PONGLIMANONT, C. Physicochemical characteristics of wood vinegars from carbonization of *Leucaena leucocephala*, *Azadirachta indica*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Hevea brasiliensis* and *Dendrocalamus asper*. **Agriculture and Natural Resources**, v. 48, n. 6, p. 916-928, 2014.

THEAPPARAT, Y.; CHANDUMPAL, A.; LEELASUPHAKUL, W.; LAEMSAK, N. Pyrolygneous acids from carbonisation of wood and bamboo: their components and antifungal activity. **Journal of Tropical Forest Science**, p. 517-526, 2015.

THEAPPARAT, Y.; KHONGTHONG, S.; RODJAN, P.; LERTWITTAYANON, K.; FAROONGSARNG, D. Physicochemical properties and in vitro antioxidant activities of pyrolygneous acid prepared from brushwood biomass waste of Mangosteen, Durian, Rambutan, and Langsat. **Journal of Forestry Research**, v. 30, n. 3, p. 1139-1148, 2019.

THEAPPARAT, Y.; PONGLIMANONT, C.; CHANDUMPAL, A.; LAEMSAK, N. In vitro antioxidant evaluation of wood vinegars from carbonization of wood and bamboo. **Chiang Mai J. Sci**, v. 45, p. 868-880, 2018.

TOMCZYK, A.; SOKOŁOWSKA, Z.; BOGUTA, P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 19, n. 1, p. 191-215, 2020.

TONG, Z.; LI, X.; DONG, J.; GAO, R.; DENG, Q.; WANG, J.; ... DENG, S. Adsorption configuration-determined selective hydrogenative ring opening and ring rearrangement of furfural over metal phosphate. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 11, p. 6406-6415, 2021.

TRAVERO, J. T.; MIHARA, M. Effects of pyrolygneous acid to growth and yield of soybeans (*Glycine max*). **International Journal of Environmental and Rural Development**, v. 7, n. 1, p. 50-54, 2016.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467-481, 2016.

VALADÃO, L. S.; DOS SANTOS DUARTE, C.; SANCHES FILHO, P. J. Chromatographic characterization of pyrolygneous liquid obtained from carbonization of peach stone. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 10, n. 3, p. 207-218, 2019.

VANHOLME, R.; DE MEESTER, B.; RALPH, J.; BOERJAN, W. Lignin biosynthesis and its integration into metabolism. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 56, p. 230-239, 2019.

VAROL, E. A.; MUTLU, Ü. TGA-FTIR Analysis of Biomass Samples Based on the Thermal Decomposition Behavior of Hemicellulose, Cellulose, and Lignin. **Energies**, v. 16, n. 9, p. 3674, 2023.

VAZ, E. L. S.; ACCIARI, H. A.; ASSIS, A.; CODARO, E. N. Uma experiência didática sobre viscosidade e densidade. **Química Nova na Escola**, p. 155-158, 2012.

VERMERRIS, W.; NICHOLSON, R.; VERMERRIS, W.; NICHOLSON, R. Families of phenolic compounds and means of classification. **Phenolic compound biochemistry**, p. 1-34, 2006.

VIEIRA, T. A. S.; ARRIEL, T. G.; ZANUNCIO, A. J. V.; CARVALHO, A. G.; BRANCO-VIEIRA, M.; CARABINEIRO, S. A. C.; TRUGILHO, P. F. Determination of the chemical composition of Eucalyptus spp. for cellulosic pulp production. **Forests**, v. 12, n. 12, p. 1649, 2021.

VILELA, A. O.; LORA, E. S.; QUINTERO, Q. R.; VICINTIN, R. A.; SOUZA, T. P. D. S. A new technology for the combined production of charcoal and electricity through cogeneration. **Biomass and Bioenergy**, v. 69, p. 222-240, 2014.

VIMALA BHARATH, S. K.; MOSES, J. A.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Interaction phenomena between packaging and product. **Bio-based Materials for Food Packaging: Green and Sustainable Advanced Packaging Materials**, p. 33-56, 2018.

VISWANATH, D. S.; GHOSH, T. K.; PRASAD, D. H.; DUTT, N. V.; RANI, K. Y. **Viscosity of liquids: theory, estimation, experiment, and data**. Springer Science & Business Media, 2007.

VITAL, B. R., CARNEIRO, A. C. O., PEREIRA, B. L. C. Qualidade da Madeira par fins energéticos. in: SANTOS, F.; COLODETTE, J. L.; QUEIROZ, J. H. (org.). **Bioenergia & Biorrefinaria: Cana-de-Açúcar & Espécies Florestais**, 1st ed., Super Gráfica e editora Ltda, Viçosa, MG, 2013: pp. 321–354.

WĄDRZYK, M.; JANUS, R.; LEWANDOWSKI, M.; MAGDZIARZ, A. On mechanism of lignin decomposition–investigation using microscale techniques: Py-GC-MS, Py-FT-IR and TGA. **Renewable Energy**, v. 177, p. 942-952, 2021.

WAHYUNINGSIH, S.; WULANDARI, L.; WARTONO, M. W.; MUNAWAROH, H.; RAMELAN, A. H. The effect of pH and color stability of anthocyanin on food colorant. In: **IOP conference series: Materials science and engineering**. IOP Publishing, 2017. p. 012047.

WANDERLEY, C. D. S., FARIA, R. T. D., VENTURA, M. U. Chemical fertilization, organic fertilization and pyroligneous extract in the development of seedlings of areca bamboo palm (*Dyopsis lutescens*). **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 34, p. 163-167, 2012.

WANG, C.; ZHANG, S.; WU, S.; CAO, Z.; ZHANG, Y.; LI, H.; ...; LYU, J. Effect of oxidation processing on the preparation of post-hydrothermolysis acid from cotton stalk. **Bioresource technology**, v. 263, p. 289-296, 2018.

WANG, S.; DAI, G.; YANG, H.; LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review. **Progress in energy and combustion science**, v. 62, p. 33-86, 2017.

WANG, S.; GUO, X.; LIANG, T.; ZHOU, Y.; LUO, Z. Mechanism research on cellulose pyrolysis by Py-GC/MS and subsequent density functional theory studies. **Bioresource technology**, v. 104, p. 722-728, 2012.

WANG, S.; RU, B.; LIN, H. et al. Degradation mechanism of monosaccharides and xylan under pyrolytic conditions with theoretic modeling on the energy profiles. **Bioresource technology**, v. 143, p. 378-383, 2013.

WASTOWSKI, A.D. **Química da Madeira**, Interciência, Rio de Janeiro, RJ, 2018, 566 p.

WEI, Q.; MA, X.; DONG, J. Preparation, chemical constituents and antimicrobial activity of pyroligneous acids from walnut tree branches. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 87, n. 1, p. 24-28, 2010.

WERKELIN, J.; SKRIFVAR, B. J.; ZEVENHOVEN, M.; HOLMBOM, B.; HUPA, M. Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels. **Fuel**, v. 89, n. 2, p. 481-493, 2010.

WESTERHOF, R. J.; BRILMAN, D. W. F.; GARCIA-PEREZ, M.; WANG, Z.; OUDENHOVEN, S. R.; VAN SWAAIJ, W. P.; KERSTEN, S. R. Fractional condensation of biomass pyrolysis vapors. **Energy & fuels**, v. 25, n. 4, p. 1817-1829, 2011.

WROLSTAD, R. E.; SMITH, D. E. Color analysis. **Food analysis**, p. 545-555, 2017.

WU, L.; HU, X.; MOURANT, D.; WANG, Y.; KELLY, C.; GARCIA-PEREZ, M.; HE, M.; LI, C. Z. "Quantification of strong and weak acidities in bio-oil via non-aqueous potentiometric titration." **Fuel**. V. 115, p. 652-657, 2014.

WU, Q.; ZHANG, S.; HOU, B.; ZHENG, H.; DENG, W.; LIU, D.; TANG, W. Study on the preparation of wood vinegar from biomass residues by carbonization process. **Bioresourcetechnology**, v. 179, p. 98-103, 2015.

XU, J.; ZHANG, S.; SHI, Y.; ZHANG, P.; HUANG, D.; LIN, C.; WU, Y. Upgrading the wood vinegar prepared from the pyrolysis of biomass wastes by hydrothermal pretreatment. **Energy**, v. 244, p. 122631, 2022.

XUE, R.; CUI, E. L.; HU, G. Q.; ZHU, M. Q. The composition, physicochemical properties, antimicrobial and antioxidant activity of wood vinegar prepared by pyrolysis of *Eucommia ulmoides* Oliver branches under different refining methods and storage conditions. **Industrial Crops and Products**, v. 178, p. 114586, 2022.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

YANG, Z.; KUMAR, A.; HUHNKE, R. L. Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 859-870, 2015.

YANG, X.; FU, Z.; HAN, D.; ZHAO, Y.; LI, R.; WU, Y. Unveiling the pyrolysis mechanisms of cellulose: Experimental and theoretical studies. **Renewable Energy**, v. 147, p. 1120-1130, 2020.

YATAGAI, M.; NISHIMOTO, M.; HORI, K.; OHIRA, T.; SHIBATA, A. Termiticidal activity of wood vinegar, its components and their homologues. **Journal of Wood Science**, v. 48, n. 4, p. 338-342, 2002.

YOUNIS, M. R.; FAROOQ, M.; IMRAN, M.; KAZIM, A. H.; SHABBIR, A. Characterization of the viscosity of bio-oil produced by fast pyrolysis of the wheat straw. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 43, n. 15, p. 1853-1868, 2021.

YU, J.; WANG, D.; SUN, L. The pyrolysis of lignin: Pathway and interaction studies. **Fuel**, v. 290, p. 120078, 2021.

ZANETTI, M.; CAZETTA, J. O.; MATTOS JÚNIOR, D. D.; CARVALHO, S. A. D. Influência do extrato pirolenhoso na calda de pulverização sobre o teor foliar de nutrientes em Limoeiro'Cravo'. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 26, p. 529-533, 2004.

ZEFERINO, I.; LIMA, E.; VIEIRA, E. Uso do extrato pirolenhoso como adjuvante de herbicida. **Colombo: Embrapa Florestas**, 2018.

ZEITSCH, K. J. **The chemistry and technology of furfural and its many by-products**. Elsevier, 2000.

ZHAI, M.; SHI, G.; WANG, Y.; MAO, G.; WANG, D.; WANG, Z. Chemical compositions and biological activities of pyrolytic acids from walnut shell. **BioResources**, v. 10, n. 1, p. 1715-1729, 2015.

ZHANG, X.; YANG, W.; DONG, C. Levoglucosan formation mechanisms during cellulose pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 19-27, 2013.

ZHANG, H., GUAN, D., SONG, M. Biomass and carbon storage of *Eucalyptus* and *Acacia* plantations in the Pearl River Delta, South China. **Forest Ecology and Management**. V. 277, pp. 90-97. 2012.

ZHANG, W.; YOU, Y.; LEI, F.; LI, P.; JIANG, J. Acetyl-assisted autohydrolysis of sugarcane bagasse for the production of xylo-oligosaccharides without additional chemicals. **Bioresource technology**, v. 265, p. 387-393, 2018.

ZHANG, C.; CHAO, L.; ZHANG, Z.; ZHANG, L.; LI, Q.; FAN, H.; ... HU, X. Pyrolysis of cellulose: Evolution of functionalities and structure of bio-char versus temperature. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, p. 110416, 2021.

ZHENG, H.; SUN, C.; HOU, X.; WU, M.; YAO, Y.; LI, F. Pyrolysis of *Arundo donax* L. to produce pyrolytic vinegar and its effect on the growth of *dinoflagellate Karenia brevis*. **Bioresource technology**, v. 247, p. 273-281, 2018.

ZHOU, Q.; LIU, Z.; WU, T. Y.; ZHANG, L. Furfural from pyrolysis of agroforestry waste: Critical factors for utilisation of C5 and C6 sugars. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 176, p. 113194, 2023.

ZHU, H.; DEXTER, R. W.; FOX, R. D.; REICHARD, D. L.; BRAZEE, R. D.; OZKAN, H. E. Effects of polymer composition and viscosity on droplet size of recirculated spray solutions. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 67, n. 1, p. 35-45, 1997.

9. APÊNDICE

Apêndice A – Curvas padrões para determinação do teor de Compostos Fenólicos Totais pelo método de Folin-Ciocauteu

A curva padrão da Figura 1 foi construída para análises mensais dos extratos pirolenhosos. A curva padrão da Figura 2 foi construída, quando foi verificada variação acima de 5%, por meio de testes do padrão de 50 mg. L⁻¹ que foram realizados mensalmente.

Figura 1 – Curva padrão construída em dezembro de 2022

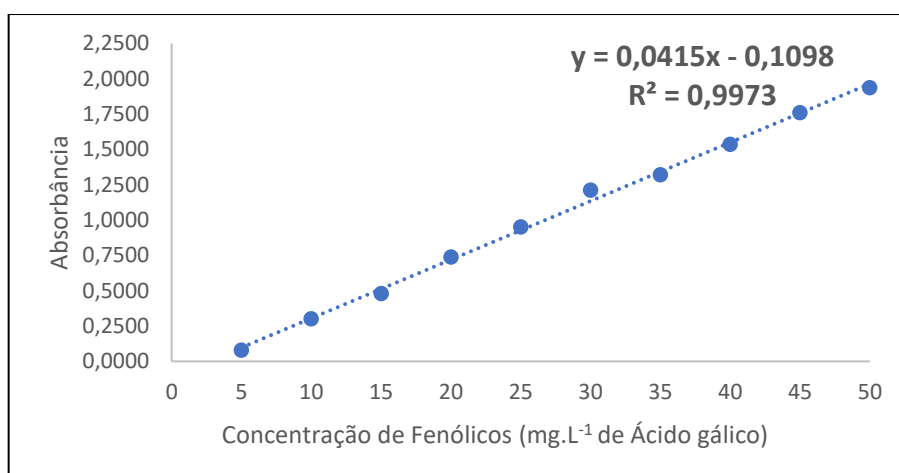
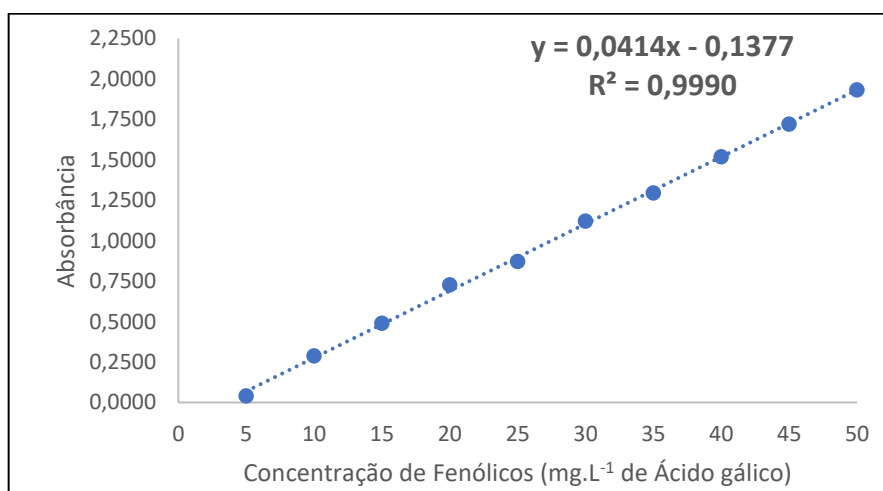


Figura 2 – Curva padrão construída em junho de 2023



Apêndice B – Matriz de correlação das propriedades físico-químicas

	a* (vermelho)	b* (amarelo)	C*	h (graus)	Massa Seca (%)	Densidade (g.cm⁻³)	pH	I. Acidez (mg.g⁻¹)	Fenóis (mg.L⁻¹)	Condutividade elétrica (µS.cm⁻¹)
L* (luminosidade)	-0,4863 p=0,000	0,9976 p=0,00	0,9734 p=0,00	0,9539 p=0,00	-0,6023 p=0,000	-0,4528 p=0,000	-0,7340 p=0,000	0,8565 p=0,00	-0,6850 p=0,000	-0,5720 p=0,000
a* (vermelho)		-0,4452 p=0,000	-0,2775 p=,018	-0,7105 p=0,000	0,6498 p=0,000	0,6447 p=0,000	0,6602 p=0,000	-0,7333 p=0,000	0,5758 p=0,000	0,5458 p=0,000
b* (amarelo)			0,9826 p=0,00	0,9421 p=0,00	-0,5928 p=0,000	-0,4415 p=0,000	-0,7297 p=0,000	0,8422 p=0,00	-0,6813 p=0,000	-0,5729 p=0,000
C*				0,8640 p=0,00	-0,4882 p=0,000	-0,3294 p=0,005	-0,6429 p=0,000	0,7599 p=0,000	-0,5985 p=0,000	-0,4894 p=0,000
h (graus)					-0,7321 p=0,000	-0,6066 p=0,000	-0,8217 p=0,000	0,9177 p=0,00	-0,7654 p=0,000	-0,6713 p=0,000
Massa seca (%)						0,9141 p=0,00	0,9236 p=0,00	-0,7683 p=0,000	0,8539 p=0,00	0,9461 p=0,00
Densidade (g.cm⁻³)							0,8702 p=0,00	-0,7105 p=0,000	0,8029 p=0,000	0,9229 p=0,00
pH								-0,8963 p=0,00	0,8360 p=0,00	0,9461 p=0,00
I. Acidez (mg.g⁻¹)									-0,7958 p=0,000	-0,7574 p=0,000
Fenóis (mg.L⁻¹)										0,8388 p=0,00

Apêndice C – Cromatogramas obtidos por CG-EM

Figura 1. Cromatograma do extrato pirolenhoso obtido na Fase de coleta 1 e armazenado por 0 dias.

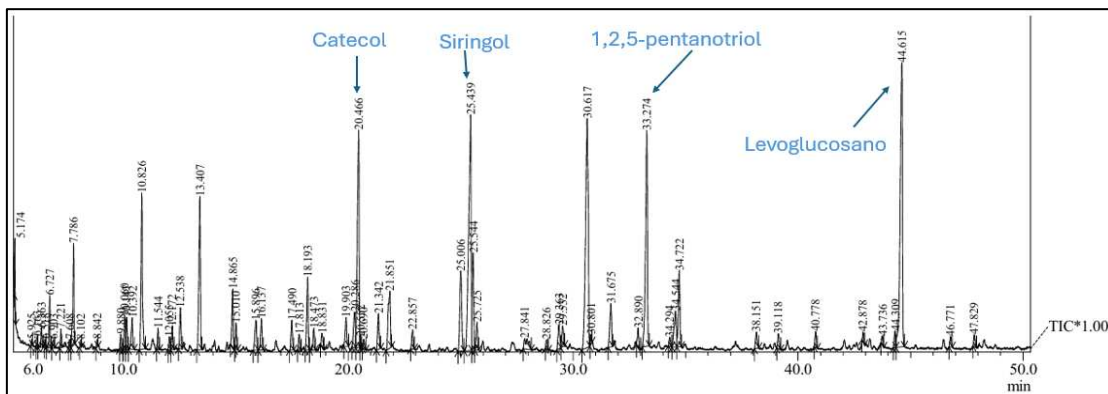


Figura 2. Cromatograma do extrato pirolenhoso obtido na Fase de coleta 2, armazenado por 0 dias.

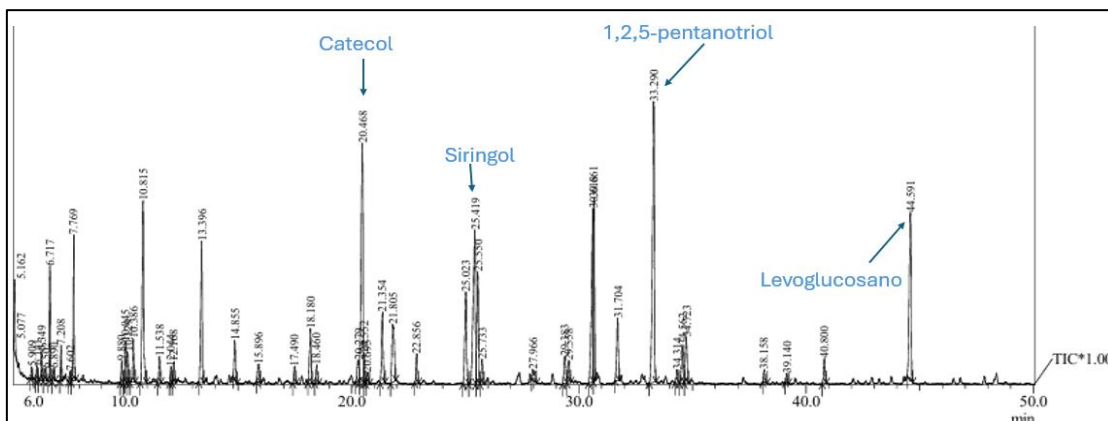


Figura 3. Cromatograma do extrato pirolenhoso obtido na Fase de coleta 3, armazenado por 0 dias.

