



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA



# Avaliação experimental do potencial herbicida do bio-óleo da pirólise rápida da casca de arroz

*Autor: Kellen Christine Bonow*

*Orientadores: Profa. Dra. Luciane Ferreira Trierweiler*

*Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler*

*Co-orientador: Lara Brum*

*Ana Paula Durand Coelho*

Porto Alegre, julho de 17

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	viii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Pirólise rápida da casca de arroz	3
2.1.1 Características do bio-óleo	3
2.1.2 Aplicações do bio-óleo	5
2.2 Bio-óleo como Pesticida	5
2.3 O desenvolvimento dos Herbicidas	9
2.3.1 Potencial alelopático para aplicação como Herbicida Natural	10
3 Materiais e Métodos	11
3.1 Produção do bio-óleo	11
3.1.1 Variáveis de Processo	13
3.1.2 Procedimento experimental	14
3.1.3 Análise do bio-óleo em GC-MS	15
3.2 Análise do Potencial do Bio-óleo como Herbicida	16
3.2.1 Procedimento Experimental do teste de efeito alelopático	16
3.2.2 Análise Estatística dos dados experimentais	19
4 Resultados e Discussões	20
4.1 Produção do bio-óleo	20
4.1.1 Rendimentos da Pirólise Rápida	20
4.1.2 Caracterização do bio-óleo	20
4.2 Resultados do teste experimental de aplicação do bio-óleo como herbicida	22
4.2.1 Escolha do solvente para solução de bio-óleo	22
4.2.2 Resultado qualitativo dos testes com bio-óleo	23
4.2.3 Análise estatística do teste experimental	24
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	29
6 Referências	30
7 Apêndice I	34

## **Agradecimentos**

Aos meus orientadores Profa. Dra. Luciane Ferreira Trierweiler e Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler, e às co-orientadoras, Mestranda Lara Brum e Doutoranda Ana Paula Durand, pelo direcionamento, auxílio constante e conhecimentos passados durante todo este semestre.

Aos colegas do laboratório pela ajuda prática.

Agradeço muito especialmente aos meus pais por todo apoio, incentivo, ensinamentos e amor.

As minhas três irmãs e meu namorado por sempre estarem do meu lado.

Agradeço a Deus pela vida e pelas pessoas e oportunidades que Ele coloca no meu caminho.

## Resumo

A pirólise rápida é um processo termoquímico promissor para conversão de biomassa em produtos que podem ser utilizados em diversas áreas. A casca de arroz destaca-se no Rio Grande do Sul como resíduo agrícola de disponibilidade constante ao longo do ano, que pode ser melhor aproveitado através deste processo de conversão que gera três frações: sólido, gás e líquido. Sendo este último constituído de fração aquosa e fração orgânica, chamada de bio-óleo, que é o principal produto de interesse. O bio-óleo tem inúmeras possíveis aplicações, das quais se destaca seu potencial como pesticida. Os defensivos agrícolas tem enorme importância no Brasil em termos de valor de mercado e demanda. O objetivo do presente trabalho foi validar experimentalmente o potencial teórico já conhecido do bio-óleo como herbicida. Para isso realizaram-se testes de efeito do bio-óleo, em seis diferentes concentrações, sobre a germinação de quatro espécies: picão preto- *Bidens pilosa* L., capim arroz- *Echinochloa crus-galli* (L.) P.Beauv, alface crespa cv. Grand rapids – *Lactuca sativa* L. e alpiste- *Phalaris canariensis* L. O método utilizado foi o mesmo de testes de efeito alelopático. Em caixas Gerbox foram colocadas três camadas de papel germinador, posteriormente embebidas nas soluções. Sobre os papéis foram posicionadas 25 sementes/espécie das quatro espécies citadas. E, no 7º dia após a implantação do experimento, foi feita a contagem das sementes que germinaram. Os resultados demonstraram potencial de inibição de germinação de todas as espécies, para as soluções com concentrações de 10 e 1% de bio-óleo.

## Lista de Figuras

Figura 1. Estruturas químicas do 2,3-dihidro-benzofurano e do Carbofurano. ....	7
Figura 2. Fluxograma de processo do equipamento de pirólise rápida. ....	11
Figura 3. Ciclones, Condensador e Precipitador, da esquerda para a direita. ....	12
Figura 4. Esquema do sistema de aquecimento do reator. ....	13
Figura 5. Tela de operação do sistema supervisorio ....	13
Figura 6. Variação de temperatura e pressão no reator durante processo de pirólise .....	15
Figura 7. Produtos não detectados por GC-MS. ....	16
Figura 8. Sementes de (a)capim arroz( <i>Echinochloa crus-galli</i> (L.) P.Beauv) (b)alface( <i>Lactuca sativa</i> L) (c)picão preto( <i>Bidens pilosa</i> ) (d)alpiste( <i>Phalaris canariensis</i> L.) .....	17
Figura 9. Sala de crescimento com foto-período de 12h e temperatura de 23°C .....	19
Figura 10. Experimento de germinação sendo (1)parte aérea e (2)radícula de sementes de alpiste .....	19
Figura 11. Estrutura de compostos identificados no bio-óleo .....	22
Figura 12. Tratamentos T1 (esquerda) e T2 (direita) no dia 7. ....	23
Figura 13. Tratamentos 3 a 6, no dia 7. ....	23
Figura 14. Efeito do bio-óleo sobre a germinação. ....	25
Figura 15. Efeito do óleo vegetal sobre a germinação. ....	25
Figura 16. Comparação entre efeitos do óleo vegetal e do bio-óleo sobre a germinação em cada espécie. ....	26
Figura 17. Efeito do controle Tween 20 sobre soluções do bio-óleo. ....	27

## **Lista de Tabelas**

Tabela 1. Rendimentos típicos de produtos de pirólise lenhosa. ....	3
Tabela 2. Principais propriedades do bio-óleo da casca de arroz. ....	4
Tabela 3. Composição do bio-óleo para diferentes autores .....	4
Tabela 4. Potencial pesticida dos componentes do bio-óleo.....	8
Tabela 5. Características construtivas do reator de pirólise rápida laboratorial .....	11
Tabela 6. Análise próxima da casca de arroz.....	14
Tabela 7. Soluções utilizadas no teste de germinação .....	18
Tabela 8 Soluções de bio-óleo em água .....	18
Tabela 9. Comparativo dos rendimentos dos produtos de pirólise com (Raymundo, 2016). .....	20
Tabela 10. Principais compostos identificados no bio-óleo (em vermelho estão destacados os compostos em comum). ....	20
Tabela 11. Análise de variância da germinabilidade das sementes. Valores em percentagem de germinação. ....	24
Tabela 12. Análise de variância entre os tratamentos controles.....	26

## Lista de Símbolos

**F** - Fungicida

**H** - Herbicida

**I** - Inseticida

**N** - Não classificado

### **Lista de Abreviaturas e Siglas**

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

HRAC - *Herbicide Resistance Action Committee*

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

P&D – Pesquisa e Desenvolvimento

PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos

SINDIVEG - Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal



## 1 Introdução

O Brasil é um país de economia altamente voltada para a agricultura e, portanto, gera inúmeros resíduos agroindustriais. Na maioria dos casos, os resíduos oriundos das agroindústrias, não são tratados e apresentam uma disposição ambientalmente inadequada, com riscos potenciais de contaminação dos solos e águas (Gomes Viana e Silva Cruz, 2016). Com a implantação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), os resíduos que se enquadram na classe 2-B como as biomassas, devem ter, obrigatoriamente, uma destinação sustentável, não sendo mais permitida sua disposição em aterros e no meio ambiente. Dentre estes resíduos se destaca a casca de arroz.

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento, a produção de arroz deve chegar a 11,95 milhões de toneladas na safra 2016/17, um aumento de 12,7% em relação à safra passada. A Região Sul é responsável por 81,7% da produção Nacional (CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento, 2016), sendo o Rio Grande do Sul o principal produtor. No estado a cultura deverá alcançar uma colheita com produtividade média em torno de 7.668 kg/ha nessa safra, 2016/17.

Estima-se que cerca de 44% da casca de arroz seja queimada para secagem do próprio arroz ou produção de energia elétrica, entretanto, os 56% restantes se encontram em pequenas usinas de beneficiamento (FONTOURA, 2015). Portanto, a casca de arroz se encontra disponível de maneira geograficamente distribuída, tanto no campo quanto nestas usinas. Este fator aliado à baixa densidade da casca são desafios para o uso dessa biomassa, já que o transporte para indústrias de grande porte é inviável (Raymundo, 2016).

Uma alternativa promissora para o aproveitamento da biomassa residual é o tratamento termoquímico, sendo os principais: combustão (oxidação completa), gaseificação (oxidação parcial) e pirólise. No presente trabalho será estudada a pirólise, sabendo que esta gera produtos com inúmeras possíveis aplicações. A pirólise é um processo de degradação térmica da biomassa sem presença de oxigênio. Ela gera três frações: sólido (*biochar*), líquido (componentes de alto peso molecular que condensam quando resfriados) e o gás de pirólise (gases de baixo peso molecular) (Fernández et al., 2011).

O produto de interesse deste estudo é a fração líquida, cujos rendimentos são maiores quando se faz uso do processo de pirólise rápida, ou seja, trabalhando com temperaturas entre 450 e 600°C, tempos reacionais inferiores a 2 segundos e taxas de aquecimento de 1000°C/s (Raymundo, 2016). Os produtos líquidos da pirólise possuem alta densidade e, são de fácil bombeabilidade, transporte e armazenamento. Eles podem ser divididos em duas partes: a fração aquosa e a fração orgânica, sendo que esta última é chamada de bio-óleo.

O bio-óleo é um líquido de coloração marrom-escura, sendo uma mistura de diversos componentes oriundos de reações de fragmentação e despolimerização dos três principais blocos que constituem a biomassa: celulose, hemicelulose e lignina. Ele pode ser usado como combustível renovável ou como fonte de produto químico de alto valor agregado, como medicamentos, resinas fenólicas ou pesticidas. (Czernik e Bridgwater, 2004).

O agronegócio representa 22% do PIB no Brasil, em 2013 movimentou 100 bilhões de dólares em exportações. Além disso, é responsável por 30% dos empregos gerados no país (Bain & Company e Gas Energy, 2013). O mercado de defensivos agrícolas é de enorme potencial na indústria química brasileira, pois o Brasil é o maior mercado de defensivos do mundo. Além disso, este mercado tem um alto valor financeiro de importações e há tendências de aumento na demanda (Bain & Company e Gas Energy, 2014).

Somado a essas informações outro fator determinante para a realização deste trabalho é o estudo realizado por Zanatta (2016) que demonstra o potencial teórico de aplicação do bio-óleo como pesticida através da análise da sua matriz de composições. Comparando compostos presentes no bio-óleo com os princípios ativos de defensivos comerciais foram encontradas semelhanças. Um dos destaques são os fenóis, que estão em grande quantidade no bio-óleo e são compostos com alto potencial para aplicação como herbicida.

Considerando a importância do mercado de defensivos agrícolas no Brasil e o potencial teórico já avaliado de aplicação do bio-óleo como pesticida, o objetivo deste trabalho é a análise experimental do bio-óleo como potencial herbicida através de testes de seu efeito alelopático sobre a germinação de espécies vegetais.

Este trabalho é formado primeiramente por uma revisão bibliográfica para contextualização dos assuntos a serem tratados: a pirólise rápida da casca de arroz, o bio-óleo e suas características, os pesticidas em geral e, mais especificamente, os herbicidas no Brasil e o potencial de aplicação do bio-óleo como tal.

Após a revisão, é apresentada a metodologia desenvolvida para o processo de obtenção de bio-óleo a partir da pirólise rápida da casca de arroz, bem como o método usado para avaliar o potencial herbicida do produto obtido.

Por fim encontram-se os resultados da análise cromatográfica do bio-óleo, além da análise estatística para validar ou não a teoria na qual se baseou este estudo, sobre o potencial herbicida do bio-óleo.

No encerramento são apresentadas propostas para a sequência deste estudo.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Pirólise rápida da casca de arroz

O processo de pirólise consiste em uma conversão termoquímica da biomassa sem a presença de oxigênio que gera três frações de produtos: sólido, líquido e gás. Baixas temperaturas de operação e longos tempos de residência levam a um maior rendimento da fração sólida, o *biochar*. Já altas temperaturas e longos tempos de residência favorecem a produção de gás. E por fim, temperaturas moderadas (i.e., entre 400°C e 600°C) e curtos tempos de residência, o que corresponde a pirólise rápida, fornecem em maior quantidade a fração líquida. (Bridgwater, 2003). Portanto, a distribuição dos produtos de pirólise é dependente da temperatura do processo e do tempo de reação, mas não somente disso. A composição da biomassa e taxa de aquecimento do reagente também interferem nos resultados de rendimento e composição dos produtos de pirólise (Bridgwater, 2012). Os parâmetros e rendimentos para os principais processos termoquímicos de conversão de biomassa lenhosa podem ser visto na Tabela 1.

Tabela 1. Rendimentos típicos de produtos de pirólise lenhosa.

Processo Termoquímico	Condições (temperatura e tempo de residência)	Líquido	Sólido	Gás
Pirólise Rápida	500°C/ ~1s (vapor)	75%	12%	13%
Intermediária	500°C/ ~10 a 30 s (vapor)	50%	25%	25%
Carbonização (lenta)	400°C/ horas a dias (vapor)	30%	35%	35%
Gaseificação	750 a 900°C	5%	10%	85%
Torrefação (lenta)	290°C/ ~ 10 a 60min (sólidos)	0%	80%	20%

Fonte: Bridgwater (2012).

De acordo com Bridgwater e Grass (2012) a pirólise rápida possui algumas características de operação que favorecem a produção da fração líquida, dentre as quais:

- Alta taxa de transferência de calor, que é alcançada com a biomassa moída em pedaços menores que 3mm;
- Temperatura em torno de 500°C;
- Baixo tempo de residência do vapor, inferior a 2s;
- Rápido resfriamento dos vapores.

#### 2.1.1 Características do bio-óleo

O produto líquido gerado pela pirólise rápida possui coloração marrom-escura e cheiro característico de fumaça. A literatura em geral considera que este produto seja o bio-óleo, formado de uma mistura complexa de compostos orgânicos e uma porcentagem de água, proveniente da umidade original e produto de reação. Carvão sólido pode também estar presente (Bridgwater, 2012; Ji-lu, 2007) caso tenha sido arrastado pelos vapores e não separado no(s) ciclone(s). Porém, neste trabalho, chamaremos de bio-óleo a fração orgânica já separada da parte aquosa.

O bio-óleo é altamente oxigenado, possui baixo pH e baixo poder calorífico (Tsai et al., 2007). Os hidrocarbonetos oxigenados são ácidos carboxílicos, cetonas, fenóis, aldeídos,

4 Avaliação experimental do potencial herbicida do bio-óleo da pirólise rápida da casca de arroz

éteres, alguns dos quais altamente corrosivos (Raymundo, 2016). Algumas das características do bio-óleo da casca de arroz são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Principais propriedades do bio-óleo da casca de arroz.

Propriedades	Valor
H <sub>2</sub> O(%mássica)	25,2
pH	2,8
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	1190
Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	128
Poder calorífico (MJ/kg)	17,42
C (%mássica)	41,7
H (%mássica)	7,7
O (%mássica)	50,3
N (%mássica)	0,3
S (%mássica)	0,2

Fonte: Ji-lu (2007).

As moléculas constituintes do bio-óleo possuem diferentes tamanhos e são derivadas das reações de despolimerização e fragmentação dos três blocos construtores da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina (Czernik e Bridgwater, 2004). Quanto a matriz de compostos, são apresentados os resultados dos autores GUO et al. (2011), Alvarez et al. (2014), HEO (2010) e Raymundo (2016), sendo este último realizado no laboratório do GIMSCOP/UFRGS, no mesmo equipamento dos experimentos do presente trabalho e nas mesmas condições de operação que foram usadas para a obtenção do bio-óleo usado nos testes como herbicida.

Estes resultados encontram-se na Tabela 3 e correspondem a processos de pirólise rápida de casca de arroz realizados em leito fluidizado e leito jorrante, os quais são similares na forma de operar. Os dados mostrados são aqueles em que os autores obtiveram maior rendimento de líquido. As temperaturas e tempo de residência dos voláteis (em segundos) para cada autor são: – 520°C e t<1 ; – 450°C e 3,6>t>0,24; – 450°C e 4,07s; – 525°C e t<2.

Tabela 3. Composição do bio-óleo para diferentes autores

Composto	GUO <i>et al.</i> (2011)	ALVAREZ <i>et al.</i> (2014)	HEO <i>et al.</i> (2010)	RAYMUNDO <i>et al.</i> (2016)
ÁCIDOS	15,10%	17,70%	5,10%	3%
ALDEÍDOS	7,60%	4,60%	0%	7%
CETONAS	20,80%	16,60%	2,80%	12%
ÉTERES	0%	5,70%	0%	
FENÓIS	18,50%	19,50%	29,20%	44%
FURANOS	0%	8,80%	2,30%	10%
NÃO IDENTIFICADOS	31,80%	22,20%	51,20%	23%

### 2.1.2 Aplicações do bio-óleo

Dentre as principais aplicações para o bio-óleo estão o uso como biocombustível e como produto de alto valor agregado: medicamentos, resinas fenólicas, pesticidas, aromatizantes entre outros. Nas últimas décadas tem aumentado o interesse no uso de combustíveis derivados de biomassa. Os biocombustíveis podem ser considerados essencialmente neutros em termos de CO<sub>2</sub> considerando o ciclo de vida completo e têm baixo teor de enxofre se comparado a alguns combustíveis de origem fóssil. Outra característica favorável ao bio-óleo para este fim é que, por ser líquido, pode ser facilmente transportado e armazenado, diferentemente da biomassa sólida, como madeira. (Czernik e Bridgwater, 2004).

Porém algumas propriedades do bio-óleo são prejudiciais a equipamentos como caldeiras, motores e turbinas a gás construídas para combustão de combustível derivado de petróleo. Corrosividade, baixa volatilidade, alta viscosidade, instabilidade, imiscibilidade com hidrocarbonetos, como derivados do petróleo, e baixo poder calorífico quando comparado a combustíveis tradicionais estão entre as limitantes para o seu uso como biocombustível (Czernik e Bridgwater, 2004; Meier et al., 2013).

Já para aplicação como produto de valor agregado há desenvolvimento de tecnologias para utilização do bio-óleo como um todo ou de uma maior parte deste, que envolva processos simples de fracionamento. Para utilizá-lo como um todo deve-se buscar as vantagens referentes aos seus grupos funcionais presentes em maior abundância: fenol, carbonila e carboxila. Um exemplo disso é explorar o alto teor de grupos carbonila. Reagindo o extrato líquido da pirólise com amônia ou algum composto com grupo NH<sub>2</sub> são formadas imidas e amidas entre o N e o C da carbonila, assim nitrogênio é incorporado a matriz orgânica e este produto tem propriedades de um eficiente fertilizante biodegradável de liberação lenta de nitrogênio, que comparado a fertilizantes minerais tem menor grau de lixiviação, o que contribui para menor poluição de águas subterrâneas (Czernik e Bridgwater, 2004).

A fração aquosa do bio-óleo de biomassa lenhosa possui aplicação comercial há anos. Os aldeídos de baixo peso molecular são efetivos agentes de escurecimento de carnes e dos componentes fenólicos provêm aromas de fumaça. Baseado nisso, compostos aromatizantes para alimentos tem sido patenteados e comercializados pela *Red Arrow Products Company* (Czernik e Bridgwater, 2004).

Com a fração orgânica uma das possibilidades é a obtenção de resinas fenólicas. A pirólise da biomassa lignocelulósica gera compostos fenólicos principalmente encontrados na forma de oligômeros, também chamados lignina pirolítica. Estes substituiriam o fenol de origem petroquímica (Chaouch et al., 2014).

## 2.2 Bio-óleo como Pesticida

Segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal (SINDIVEG), este mercado movimentou, em 2014, US\$ 12,7 bilhões em vendas. Além disso, os defensivos são um mercado promissor, pois possuem alto valor agregado, em torno de 11,30 US\$ /kg. O Brasil é um dos campeões em volume de defensivos agrícolas utilizado por área plantada, sendo que em algumas culturas, como a soja, utilizam de 2 a 3 vezes mais do que a média global. Mas vale destacar que, quando analisado em termos de produtividade, o país é surpreendentemente mais eficiente quando comparado com

potências como França e Japão que utilizam seis e dez vezes mais agrotóxicos por quantidade de produto colhido, respectivamente (Bain & Company e Gas Energy, 2013).

Os pesticidas usados atualmente contêm produtos químicos perigosos e prejudiciais para a saúde humana e para o meio-ambiente (Bedmutha et al., 2011; Mashuni et al., 2017). Portanto, o bio-óleo é uma alternativa promissora para se obter um produto ambientalmente amigável. Além disso, de acordo com um estudo feito para o BNDES pela Bain & Company e a Gas Energy o desenvolvimento de novas moléculas é uma tendência em declínio, já que o custo de P&D (Pesquisa e Desenvolvimento) é bastante elevado. Por isso, novas soluções são estudadas e devem ser desenvolvidas (Bain & Company e Gas Energy, 2013).

Pesticidas derivados de produtos naturais têm vantagens em relação aos sintéticos por pelo menos três motivos: são produzidos de recursos renováveis, dificultam o desenvolvimento de resistência a pragas, pois geralmente são formados de diversas moléculas ativas, e são biodegradáveis (Bedmutha et al., 2011). Diversos estudos mostram o potencial do bio-óleo para aplicação como defensivo agrícola levando-se em conta sua matriz de compostos.

A literatura mostra que o líquido da pirólise das folhas do tabaco tem propriedade pesticida contra fungos, bactérias e o besouro da Batata do Colorado (Bedmutha et al., 2011). O bio-óleo proveniente da biomassa lenhosa apresenta propriedade anti-fúngica e grande parte dos compostos que demonstraram este efeito estão também presentes no bio-óleo da casca de arroz: fenóis, derivados de fenóis como o 4-etil-2-metóxfenol, ácidos orgânicos e furanos (Mourant et al., 2005).

A presença de grupos de ácidos carboxílicos pode também ser responsável por inibição dos microorganismos patogênicos e da contaminação (Mashuni et al., 2017). Uma pesquisa realizada por Yang, E. and Jun, Meng and Haijun, Hu and Wenfu (2015) identificou 81 compostos obtidos a partir da pirólise rápida da casca de arroz, principalmente aromáticos (38,6%) e éter (6,53%). Destes, 13 tiveram potencial de bioatividade, e 3, eugenol, 4-hidroxibenzoato e álcool salicílico, estariam envolvidos em mecanismos de defesa das plantas.

A respeito dos herbicidas, que está em foco neste trabalho, existem vários grupos relevantes. De acordo com o BNDES os que predominam nas importações brasileiras são os aminoácidos (glifosato) e o ácido 2,4-D e seus derivados, utilizado em um grande número de culturas e presente na matriz do bio-óleo da casca de arroz (Bain & Company e Gas Energy, 2013). Inclusive, o 2,4-D foi o primeiro composto orgânico sintetizado pela indústria utilizado como herbicida seletivo (Oliveira Jr., 2011)

Finalmente, no trabalho que incentivou o presente estudo, Zanatta (2016) analisou o potencial teórico de aplicação como pesticida do bio-óleo da pirólise rápida da casca de arroz através da análise dos componentes identificados por Raymundo (2016). Foi feita uma comparação com princípios ativos de atividade pesticida reconhecida em diferentes bases de dados, dentre elas:

- (i) Base de dados de Propriedades dos Pesticidas (*Pesticide Properties DataBase - PPDB*, em inglês) da IUPAC, mantida em parceria com a Universidade de Hertfordshire do Reino Unido (University of Hertfordshire, 2016);

- (ii) Base de dados de Pesticidas da União Européia (*EU Pesticides database*, em inglês) (EU Comission, 2016);
- (iii) Compêndio de Nomes Comuns de Pesticidas (*Compendium of Pesticide Common Names*, em inglês), mantido por Alan Wood e que contém mais de 1700 ingredientes listados (Wood, 2016);
- (iv) Base de dados de Pesticidas da Rede de Ações contra o uso de Pesticidas (*PAN Pesticide Database*, em inglês) (Kegley et al., 2016).

Na Tabela 4 é apresentado um dos resultados de Zanatta (2016). Alguns compostos do bio-óleo foram qualificados como ingrediente ativo já conhecido e outros são intermediários de síntese.

Destaca-se o ácido hexadecanoico, o fenol, o metil-fenol, o 4-metil-2-metoxifenol, o 4-alil-2-metoxifenol e o 2,4-dimetilfenol como componentes identificados no bio-óleo e presentes em pesticidas. O primeiro é classificado como inseticida ratificando à informação de que alguns ácidos graxos são reconhecidos por sua potencial atividade pesticida (EFSA, 2013). O fenol possui biotividade contra plantas daninhas e o metil-fenol partilha um princípio ativo que combate tanto plantas daninhas quanto fungos. Os demais nomes da lista têm atuação reconhecida contra fungos (Zanatta, 2016). Já o fenol e o catecol são identificados como precursores de ingredientes ativos conhecidos, como o 2,4-D e alguns carbofuranos (Prakash et al., 2010). Além disso, conhecendo-se a estrutura dos carbofuranos, é possível ligar o 2,3-dihidro-benzofurano, elemento da matriz do bio-óleo, a sua fabricação, visto a similaridade entre elas (Zanatta, 2016), conforme a Figura 1.

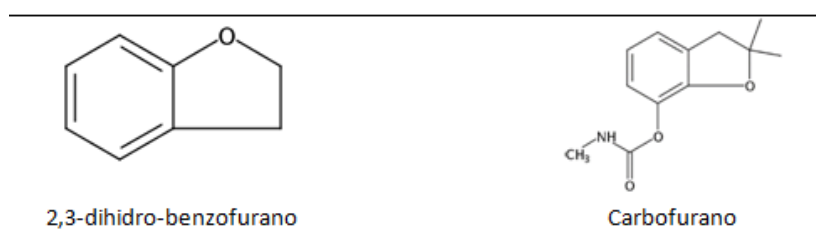


Figura 1. Estruturas químicas do 2,3-dihidro-benzofurano e do Carbofurano.

Tabela 4. Potencial pesticida dos componentes do bio-óleo.

COMPOSTO (ID)	Classe de uso
<b>ÁCIDO CARBOXÍLICO</b>	
Ácido hexadecanoico (101)	I
Ácido 8-heptadecenoico (102)	N
<b>ÁLCOOL</b>	
5-metil-1-hexanol (201)	N
<b>ALDEÍDO</b>	
3-(p-hidroxi-m-metoxifenil)-2-propenal (301)	N
4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído (302)	N
<b>CETONA</b>	
2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona (401)	N
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona (402)	N
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-etanona (403)	N
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona (404)	N
1-(3,4-dimetoxifenil)-etanona (405)	N
4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-butanona (406)	N
1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona (407)	N
<b>ÉTER</b>	
2,5-dimetoxitolueno (501)	N
<b>FENOL</b>	
<b>ALCIL-FENOL</b>	
Fenol (601)	H
Metilfenóis (cresóis) (602)	H F
Etilfenóis (603)	N
Dimetilfenóis (metilcresóis) (604)	F
<b>GUAIACOL</b>	
2-metoxifenol (605)	N
4-metil-2-metoxifeno (606)	F
4-etil-2-metoxifenol (607)	N
2-metoxi-4-vinilfenol (608)	N
4-alil-2-metoxifenol (609)	F
2-alil-6-metoxifenol (610)	N
Cis e trans-2-metoxi-4-propenilfenol (611)	N
4-(3-hidroxi-1-propenil)-2-metoxifenol (612)	N
<b>SIRINGOL</b>	
2,6-dimetoxifenol (613)	N
4-alil-2,6-dimetoxifenol (614)	N
<b>CATECOL</b>	
1,2-benzenodiol (615)	N
<b>FURANO</b>	
2,3-dihidro-benzofurano (701)	N

Fonte: Zanatta (2016). Ver simbologia na lista de símbolos.



Ao contrário dos defensivos comerciais, o bio-óleo foi avaliado para o uso de toda sua matriz, não se restringindo a um princípio ativo único. De acordo com Zanatta (2016) o potencial de aplicação é de 74%. Levando-se em conta a quantidade dos compostos, além da presença do princípio ativo, os destaques são para os fenóis, qualificados para atividade herbicida e presentes em quantidade relevante na fração líquida. Igualmente o ácido hexadecanóico merece atenção devido a sua concentração e por ser um princípio ativo comprovado. O furano, apesar de o estudo teórico ter chegado a uma conclusão menos satisfatória quanto à atividade pesticida, está presente em boa quantidade e, por isso, também deve ser destacado.

### 2.3 O desenvolvimento dos Herbicidas

Como mencionado anteriormente, os defensivos agrícolas têm, em sua composição, substâncias químicas denominados ingredientes ou princípios ativos que são obtidos de outras matérias primas através de processos químicos, físicos ou biológicos. O processo de fabricação pode então ser dividido em três fases: (Silva e Costa, [s.d.]

- Fabricação do princípio ativo, substância unimolecular de parâmetros físicos e químicos definidos, conhecido como “produto técnico”, por meio de síntese químicas;
- Formulação de produtos com este ingrediente ativo, através de operações físicas, dentre elas diluição, moagem e mistura com componentes como emulsificantes, surfactantes, solventes, que permitem a diluição ou estabilização;
- Embalagem do produto.

Após o registro com autoridades regulatórias e o processo supracitado estima-se que 26% do valor das vendas dos defensivos são feitas diretamente aos grandes produtores agrícolas, 24% às cooperativas e 50% para as revendas (Silva e Costa, [s.d.]

Levando-se em conta a cadeia produtiva, a primeira etapa, a de síntese química, é a que envolve maior conhecimento tecnológico e investimento de capital (Bain & Company e Gas Energy, 2013). Há anos não se descobre um novo ingrediente ativo, isto se deve ao fato de que as moléculas mais simples já teriam sido descobertas, e, portanto, cada vez mais moléculas precisam ser testadas e mais custos estão envolvidos. Para se obter um novo princípio ativo, no início dos anos 1950 era necessário testar cerca de 1.300 moléculas; no início dos anos 1990, 45 mil moléculas; e, em 2000, cerca de 140 mil moléculas, ao custo de US\$ 184 milhões (MCDOUGALL, [s.d.]; Silva e Costa, [s.d.]

Sendo assim, a busca por ingredientes ativos já comercializáveis, mas obtidos de fontes renováveis é uma tecnologia emergente no mercado brasileiro. Estima-se que, em 2020, o mercado brasileiro de produtos químicos produzidos a partir de fontes renováveis poderá representar até 10% da indústria química local (Más et al., 2014).

Dentro deste contexto o bio-óleo proveniente da pirólise rápida da casca de arroz será testado como pesticida, particularmente como herbicida, considerando este o segmento de maior movimentação em vendas. As principais classes de pesticidas do ponto de vista de mercado são os herbicidas, inseticidas e fungicidas, responsáveis por mais de 80% das vendas no território nacional (Bain & Company e Gas Energy, 2013). Sendo que

aproximadamente 58% da participação é de herbicidas, o que corresponde a mais de 294.000 toneladas, segundo Relatório de Comercialização de Agrotóxicos feito pelo IBAMA para o ano de 2014 (IBAMA, 2016).

### 2.3.1 Potencial alelopático para aplicação como Herbicida Natural

A utilização de herbicidas tem sido a única ferramenta para controle de plantas infestantes, também chamadas invasoras ou daninhas. Estas são um dos principais problemas da produção agrícola por provocarem perda de qualidade e redução de produtividade já que competem por água, luz e nutrientes com a cultura. Podendo ainda transmitir pragas ou doenças (Ferreira et al., 2007; Raquel e Mano, 2006).

A ação final de um herbicida é a morte da planta daninha. Para que isso ocorra basta que uma porcentagem seja absorvida e translocada até atingir o local de ação (Silva e Costa, [s.d.]) Os herbicidas possuem diferentes mecanismos de ação, o que diz respeito ao primeiro ponto do metabolismo das plantas onde o herbicida atua. Este mecanismo seria o primeiro de uma série de eventos metabólicos que resultam na expressão final do herbicida sobre a planta. Este conjunto de eventos além do resultado visível sobre a planta, denomina-se modo de ação. A classificação atualmente aceita é a proposta pelo *Herbicide Resistance Action Committee* (HRAC) onde eles são classificados de acordo com seu sítio de ação e classes químicas (Oliveira Jr., 2011).

De acordo com a literatura, testes para avaliar potenciais herbicidas são feitos aspergindo o herbicida quando as plantas possuem de 2 a 4 folhas. Para avaliação de seu efeito as plantas são analisadas visualmente em alguns dias, entre o 7° e o 28°, variando nos diferentes trabalhos, quanto a sintomas de fitotoxicidade, que em uma escala seria 0 para nenhum sintoma a 10 para morte da planta (Ao et al., 2007; Life, 2006; Silva et al., 2004).

No presente estudo, como teste preliminar do potencial herbicida, utilizou-se um método de avaliação de efeito alelopático. Alelopatia é a capacidade que uma planta tem de interferir no metabolismo da outra, por meio de substâncias que elas produzem e liberam, causando efeitos benéficos ou danosos (Formagio et al., 2010). O termo alelopatia foi proposto por Molisch (1937) e significa do grego *allelon* = de um para outro, *pathós* = sofrer (Ferreira e Aquila, 2000). Ainda, segundo De Andrade et al. (2009) os aleloquímicos são biomoléculas responsáveis pelos efeitos alelopáticos e são produtos naturais que podem ser: metabólitos diretos, subprodutos de outros processos metabólicos ou produtos da decomposição de compostos, ou biomassa.

A literatura mostra que se avalia estes efeitos através do monitoramento da germinação e do crescimento inicial de plântulas. Porcentagem de germinação, tempo e velocidade de germinação, comprimento médio da radícula e da parte aérea são alguns dos parâmetros avaliados experimentalmente (Formagio et al., 2010; Merrill, 2005; Raquel e Mano, 2006).

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1 Produção do bio-óleo

A pirólise rápida da casca de arroz para a produção do bio-óleo foi realizada na unidade laboratorial do GIMSCOP (Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos) do DEQUI (Departamento de Engenharia Química), UFRGS. O equipamento desenvolvido por Raymundo (2016) e outros pesquisadores do grupo, e utilizado neste estudo, é apresentado na Figura 2.

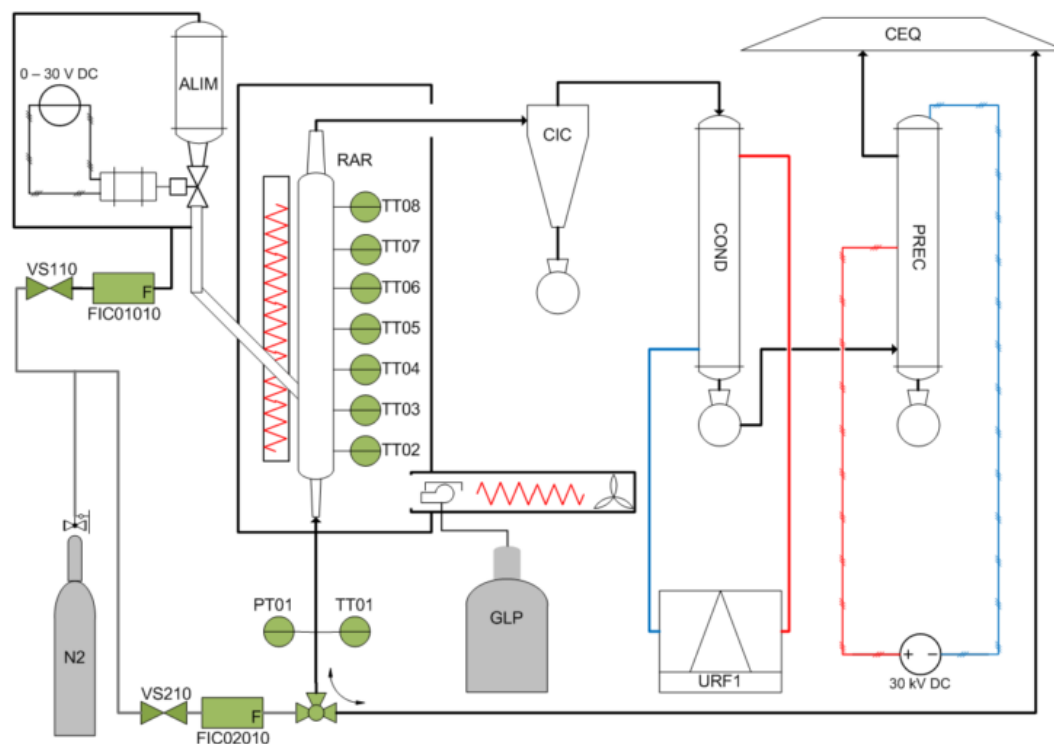


Figura 2. Fluxograma de processo do equipamento de pirólise rápida.

Fonte: Raymundo (2016).

As etapas do processo são: alimentação da biomassa (ALIM), reação (RAR), separação de carvão (CIC) e condensação de líquidos (COND e PREC). O equipamento se encontra dentro de uma capela de exaustão (CEQ). Existe, também, uma unidade de refrigeração (URF) destinada à etapa de condensação que se encontra em uma bancada abaixo da capela.

A alimentação é contínua e controlada por um dosador em forma de roda dentada ligado a um tubo de descarga que se conecta à entrada lateral do leito fluidizado. A queda da biomassa ocorre por gravidade, do tubo ao reator. O reator, cujas características construtivas encontram-se na Tabela 5, opera com leito fluidizado, sendo o leito de carvão de silício e o gás de arraste o Nitrogênio, gás inerte que mantém a atmosfera dentro do reator livre de oxigênio e arrasta os vapores da pirólise. Ao longo do reator existem sensores de temperatura e pressão utilizados para o controle das condições operacionais.

Tabela 5. Características construtivas do reator de pirólise rápida laboratorial

Material	Aço inoxidável ASTM-304
Massa	2200 g

Tubo Vertical	
Comprimento	350 mm
Diâmetro Interno	1 pol
Diâmetro Nominal	23 mm
Área da seção	410 mm <sup>2</sup>
Volume Interno	133 cm <sup>3</sup>

O ciclone permite a separação do *biochar* e, para um recolhimento mais efetivo, foram usados dois ciclones. O tipo de ciclone utilizado é o Lapple. O carvão é coletado na parte inferior do ciclone, enquanto uma mistura de vapores de bio-óleo e gases é conduzida a parte superior.

Nos condensadores parte dos voláteis e a maioria da água são condensados através do seu resfriamento. A fim de encerrar rapidamente a reação de pirólise e minimizar reações secundárias, a condensação deve ser feita de forma rápida. São usados dois condensadores de bolas em sequência, além de um precipitador eletrostático que auxilia na coleta do restante do bio-óleo que porventura não tenha condensado na etapa anterior, principalmente aerossóis que não são facilmente separáveis e condensáveis somente por resfriamento como os vapores. O precipitador faz, portanto, a coalescência das gotículas que ainda estavam presentes na corrente de gases.



Figura 3. Ciclones, Condensador e Precipitador, da esquerda para a direita.

O aquecimento do processo é feito por um soprador e um queimador de GLP que se localizam na altura da base do reator e uma resistência elétrica junto ao tubo vertical localizada na parte superior permitindo uma temperatura mais homogênea ao longo do reator.

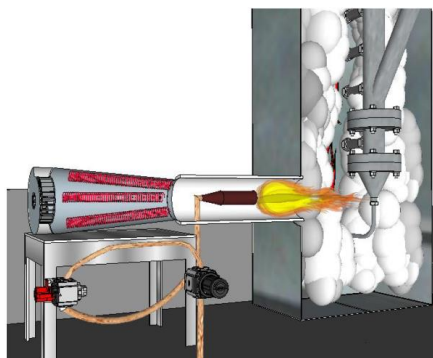


Figura 4. Esquema do sistema de aquecimento do reator.  
Fonte: Raymundo (2016).

O sistema de controle e aquisição de dados mensura e controla as variáveis envolvidas no processo, atuando sobre elas de maneira que estejam conforme os valores estipulados. Fornece também um sistema supervisório com interface gráfica para o monitoramento de pressão e temperatura, além de armazenar os dados para posterior análise. O sistema é composto por um CLP (Controlador Lógico Programável), um computador que executa o software supervisório Elipse E3, e por diversos instrumentos de medição e atuadores conectados ao CLP (Raymundo, 2016).

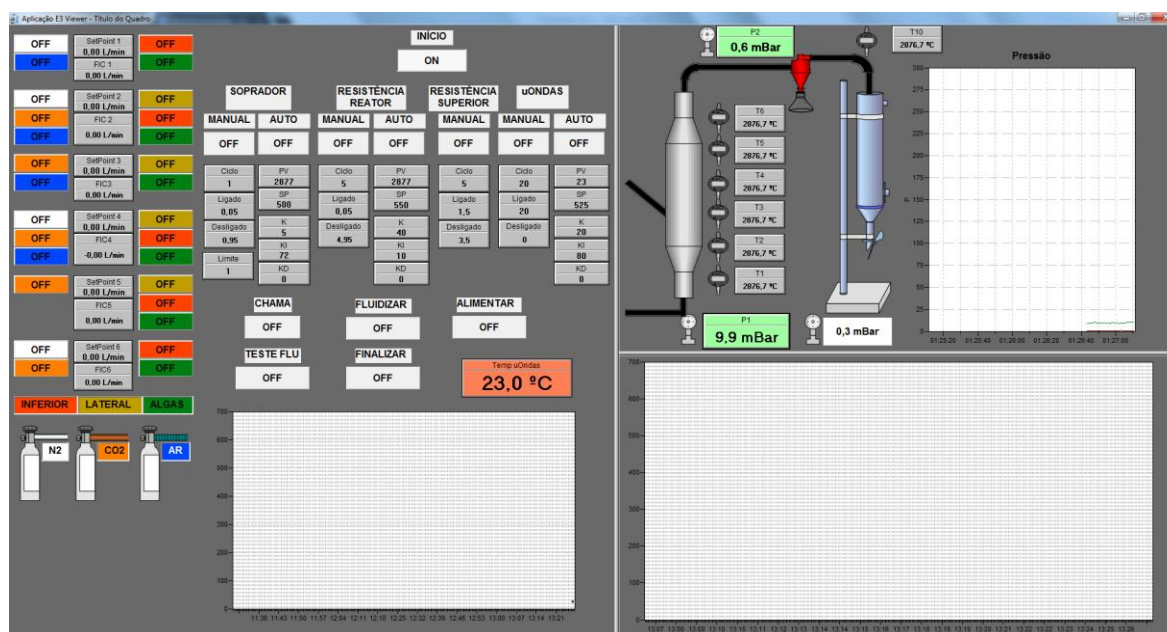


Figura 5. Tela de operação do sistema supervisório

### 3.1.1 Variáveis de Processo

Devido ao diâmetro reduzido do reator, não é possível trabalhar com a casca *in natura*. A granulometria da casca de arroz utilizada foi entre 42 e 100 mesh Tyler, o que corresponde a um diâmetro de partícula médio de 220  $\mu\text{m}$ . A casca é primeiramente moída em um processador de grãos, para então ir para a segunda moagem no moinho de facas. Foi utilizada uma peneira de 355  $\mu\text{m}$ , ou 42 mesh Tyler, no fundo do moinho. Depois a casca moída é classificada utilizando um conjunto de peneiras que são agitadas em uma plataforma vibratória durante 30 minutos. A biomassa das bandejas entre 42 e 100 mesh Tyler é separada e seca em estufa a 80  $^{\circ}\text{C}$  por um período de 24 horas. Ela fica armazenada em um em um recipiente de polietileno com porções de sílica que retém a umidade mantendo seca a casca de arroz. Algumas de suas características são

apresentadas na Tabela 6. São alimentadas no processo 100g de biomassa à vazão constante de 35 kg/min.m<sup>2</sup>, ou 24V na fonte ligada ao dosador.

Tabela 6. Análise próxima da casca de arroz

<b>Componente</b>	<b>Composição(%mássico)</b>
Umidade	7,3
Voláteis	61,9
Cinzas	14,3
Carbono Fixo	16,5

Fonte: Raymundo (2016). (Mesmo lote da casca de arroz utilizada nos experimentos do presente trabalho).

O leito do reator tem a função de fazer a troca térmica com as partículas da biomassa. Foi utilizado carbeto de silício (SiC) por ser um bom condutor térmico além de bom absorvedor de micro-ondas, o que permite a comparação de resultados via técnica comum e micro-ondas. A altura do leito é de 4,9cm, que corresponde a 30g de SiC. Quanto ao gás de arraste utiliza-se o nitrogênio (N<sub>2</sub>) por ser inerte. O seu consumo fica em torno de 0,68g<sub>gás</sub>/g<sub>biomassa</sub>. Este valor poderia ser maior visando um maior grau de agitação, porém optou-se por não aumentá-lo porque isto diminuiria o tempo de residência e partículas de biomassa poderiam ser arrastadas para fora do reator sem sofrer pirólise.

A temperatura de operação foi de 500 °C. Ela foi escolhida baseando-se em experimentos realizados anteriormente que já haviam sido submetidos a análises, além de ter apresentado ótimos rendimentos da fração líquida (Raymundo, 2016).

### 3.1.2 Procedimento experimental

Após a pesagem do leito e da biomassa inicia-se o aquecimento. Os mecanismos de aquecimento são acionados e a temperatura controlada pelo sistema supervisor. A fluidização, através de uma corrente gasosa, é então ativada. Ela reduz os gradientes de temperatura entre os pontos do reator e é realizada com ar até que se atinja a temperatura desejada. A partir daí a pressão é também controlada e fica em torno de 70 a 80 mbar manométricos. Após estabelecidas as condições de operação, se substitui o ar por N<sub>2</sub> na fluidização. Somente quando a temperatura está, aproximadamente, em 520°C, faz-se a injeção da biomassa, isto porque a temperatura cai cerca de 20°C neste processo. Há também um aumento e oscilação de pressão neste momento.

Durante o procedimento a temperatura varia entre 490 e 525 °C e a pressão fica em torno de 170 mbar. As variações de temperatura e pressão podem ser vistas na Figura 6. Quando a biomassa chega ao fim desliga-se a alimentação e em seguida o aquecimento. A fluidização permanece por poucos minutos para que todo o *biochar* saia do reator e o bio-óleo escorra até os recipientes. O carvão é recolhido em dois Erlenmeyers conectados aos ciclones e o bio-óleo fica retido em balões ligados aos condensadores além do recipiente de vidro do precipitador eletrostático. As frações sólido e líquido são quantificados. Parte do líquido, contudo, ainda precisa ser removida dos condensadores e para isso faz-se a extração com diclorometano. O extrato é deixado na capela de exaustão para evaporação do solvente volátil.

O sólido foi armazenado em recipientes de polietileno à temperatura ambiente, enquanto a fração líquida é colocada em frascos de vidro com tampa de plástico e mantido em um freezer a  $-25^{\circ}\text{C}$  para minimizar o seu envelhecimento.

Neste estudo optou-se por utilizar somente a fração orgânica do produto líquido nos testes de potencial herbicida, já que a análise de potencial teórico realizada por Zanatta (2016) foi baseada na matriz de compostos descrita pelo processo de Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (GC-MS), que não utiliza fase aquosa. Sendo assim, foi feita a extração líquido-líquido com o solvente diclorometano, extraindo-se os compostos orgânicos com o solvente, esgotando a fase aquosa. Esta foi lavada em um funil de separação até que o solvente estivesse clarificado. A fase orgânica foi passada por um leito de sulfato de sódio seco para extração de qualquer água residual. E, depois, foi deixada em um Béquer, na capela, para evaporação do solvente.

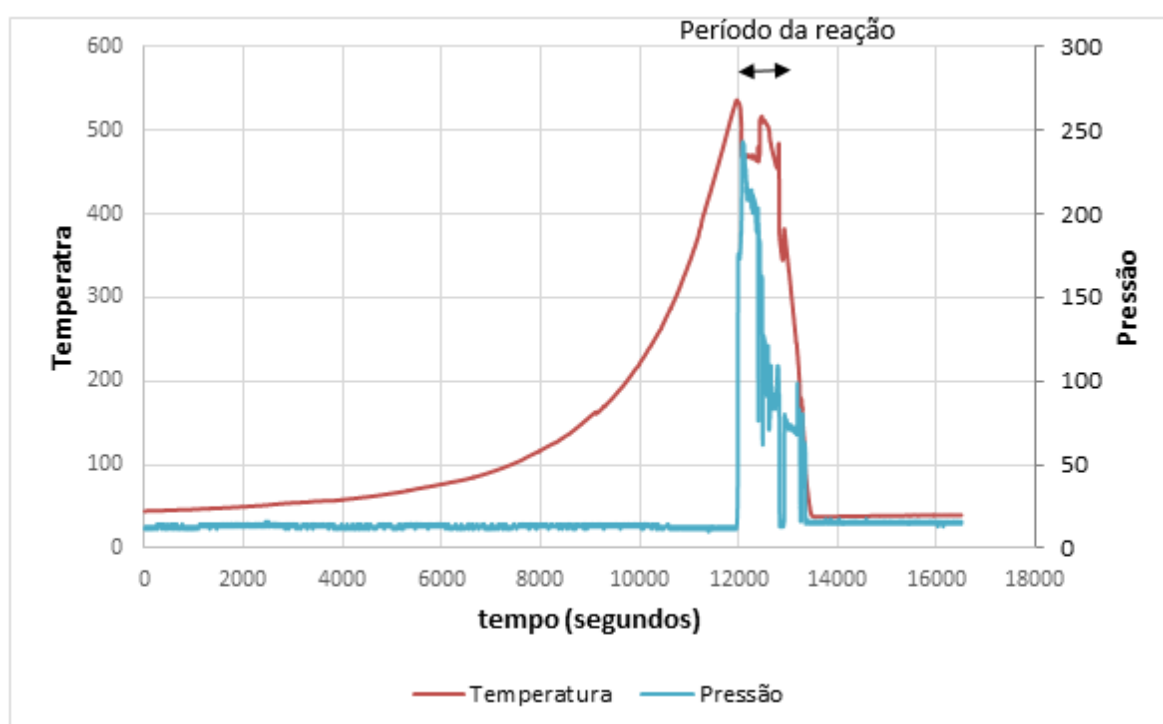


Figura 6. Variação de temperatura e pressão no reator durante processo de pirólise

### 3.1.3 Análise do bio-óleo em GC-MS

O bio-óleo, utilizado no teste experimental para avaliar a potencialidade do mesmo como herbicida, foi caracterizado através do processo de Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (GC-MS) quanto a sua composição. O procedimento foi realizado na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS.

A cromatografia gasosa é uma técnica utilizada na separação e análise de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada em um fluxo de gás, o gás de arraste, e esta corrente passa por uma coluna através da qual os componentes da amostra se deslocam em diferentes velocidades de acordo com o grau de interação de cada componente com a fase estacionária não volátil. Já a espectrometria de massas é uma importante ferramenta física que caracteriza as moléculas pela medida da relação massa/carga de seus íons (UNIPROTE - MS, 2016).

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas combina as vantagens da primeira, como eficiência de separação e alta seletividade, com a segunda, que possibilita a identificação de compostos desconhecidos, quantificação de compostos conhecidos e obtenção de informação estrutural de moléculas. O GC-MS, portanto, permite identificar os componentes de misturas complexas (UNIPROTE - MS, 2016).

Para identificação dos compostos foi realizada uma análise tentativa. Os espectros de massa dos compostos foram comparados com os da biblioteca Wiley 229. Os índices de retenção dos compostos foram calculados pela metodologia de Van der Dool e Kratz através da comparação com um padrão de hidrocarbonetos saturados lineares. Nos compostos sugeridos pela correlação de espectros de massa, é realizada a comparação do índice de retenção calculado no cromatograma com o índice de retenção dos compostos reais na biblioteca online do NIST. A concentração dos compostos na amostra é aproximada por uma análise semi-quantitativa, ou seja, aproximada pelas áreas dos picos no cromatograma.

É importante lembrar que alguns produtos importantes da pirólise rápida não podem ser detectados com a metodologia utilizada porque são retidos no corte de solvente ou por permanecerem junto à fase aquosa durante o processo de extração. Esses produtos se tratam especialmente das carbonilas leves, produtos da pirólise de celulose e hemiceluloses, representados na Figura 7.

#### Carbonilas C2-C4:

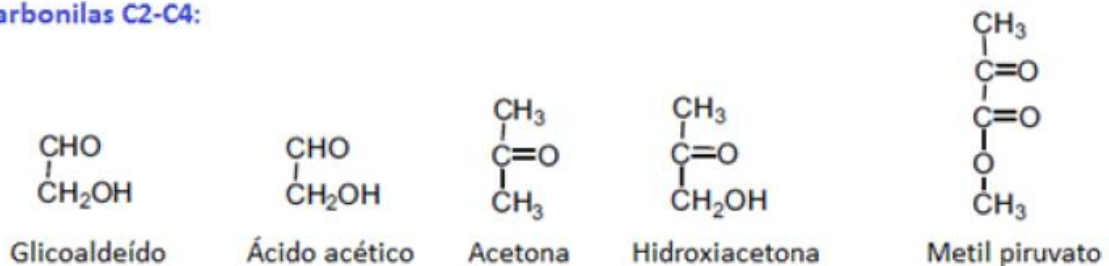


Figura 7. Produtos não detectados por GC-MS.

## 3.2 Análise do Potencial do Bio-óleo como Herbicida

### 3.2.1 Procedimento Experimental do teste de efeito alelopático

Para a avaliação do potencial do bio-óleo como um herbicida foram realizados experimentos no Laboratório de Fisiologia e Biologia Molecular do Departamento de Plantas de Lavoura, no Campus da Agronomia, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS.

Como o bio-óleo não se dissolve em água, testes foram necessários para escolha de um solvente que diluísse o bio-óleo e não afetasse a germinação das sementes. Os testes foram feitos com DMSO, Dash, Hoefix, Aureo, Assist e Tween 20. Para os testes de dissolução a diferentes concentrações dos solventes utilizou-se *ependorf* de 2mL já que se tinha pouca amostra de bio-óleo.

Para testes de germinação seguiu-se um procedimento semelhante ao experimento principal deste estudo. Utilizou-se placas de Petri onde se colocou 3 camadas de papel germinador. Embebendo os papéis nas soluções do solvente diluído em água e posicionando sementes das mesmas espécies vegetais que serão abordadas a seguir, observou-se a germinação depois de 2 a 3 dias da aplicação.



Já o experimento foi feito em caixas Gerbox com 3 camadas de papel germinador que foram embebidas pela solução de bio-óleo diluído em água contendo 4% de Tween20. Sobre estes papéis embebidos em solução foram posicionadas 25 sementes/espécie de quatro espécies a serem testadas, com 3 repetições/cada, conforme a Figura 8.

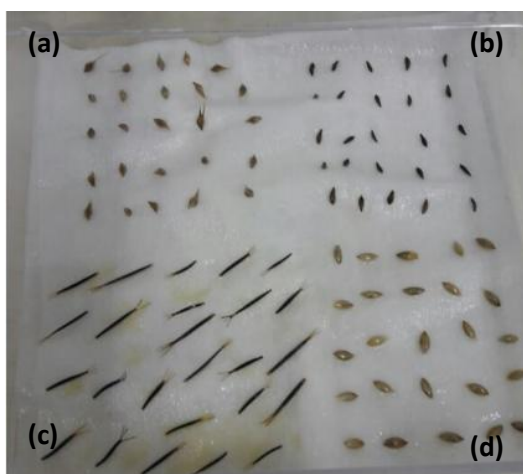


Figura 8. Sementes de (a)capim arroz(*Echinochloa crus-galli* (L.) P.Beauv) (b)alface(*Lactuca sativa* L) (c)picão preto(*Bidens pilosa*) (d)alpiste(*Phalaris canariensis* L.)

Quanto às espécies de sementes escolhidas para o estudo, duas delas são plantas daninhas: picão preto- *Bidens pilosa* L.– 91,5 % de germinação e capim arroz- *Echinochloa crus-galli* (L.) P.Beauv – 83 % de germinação, e as outras duas são plantas cultivadas: alface crespa cv. Grand rapids – *Lactuca sativa* L. – 97% de germinação e alpiste- *Phalaris canariensis* L. – 50% de germinação. Os percentuais de germinação foram previamente estabelecidos. O picão e o capim foram adquiridos do banco de sementes da UFRGS enquanto que alface e alpiste foram obtidos no comércio local.

O picão preto é uma planta herbácea originária da América Tropical com maior incidência na América do Sul. Está presente em quase todo território brasileiro, com maior concentração nas áreas agrícolas das regiões Sul e Centro-Oeste, onde representa uma das piores plantas daninhas de culturas anuais e perenes, sendo apontada como tal em mais de 40 países. Além de competir com a cultura pode ser hospedeira de pragas e doenças. É altamente competitiva e possui grande adaptação a ambientes agrícolas devido a sua produção intensiva de sementes além de mecanismos de dormência. Este último possibilita que sementes enterradas no solo apresentem em torno de 80% de germinação após três a cinco anos (Carmona, 2001; Ferreira et al., 2007; Santos e Cury, 2011).

O capim arroz é uma das principais infestantes na cultura de arroz irrigado no Sul do Brasil. Uma planta de capim-arroz por metro quadrado pode reduzir o rendimento de grãos de arroz entre 5 e 22%. É uma planta daninha altamente competitiva, devido, entre outros fatores, a sua adaptação a ambientes alagados e alta produção de sementes por planta (Ao et al., 2007).

As sementes de alface são amplamente utilizadas em testes de alelopatia (Cavada et al., 2005; Ferreira et al., 2007; Formagio et al., 2010). Isso ocorre devido tanto ao pequeno período requerido para sua germinação (24 a 48h) quanto para seu crescimento (Ferreira e Aquila, 2000). Além disso, ela possui alta porcentagem de germinação e é uma das mais sensíveis a compostos herbicidas.

O alpiste foi escolhido como segunda cultura por ser uma monocotiledônea, ao contrário da alface que é dicotiledônea. Assim como, dentre as invasoras, uma é monocotiledônea – capim arroz, e a outra dicotiledônea – picão preto. Com espécies bioindicadoras diferentes morfológicamente se tem uma maior abrangência do efeito do bio-óleo e avaliação quanto a sua seletividade. As diferenças destes dois tipos de vegetais é vista na(o): raiz, caule, folha, flor e embrião.

Conforme a Tabela 7 foram preparadas soluções de 15 mL em seis diferentes concentrações de bio-óleo. Além disso, óleo vegetal foi diluído em água nas mesmas proporções para se ter um comparativo entre o efeito de herbicida do bio-óleo e o do óleo vegetal. Como tratamentos controle utilizou-se água destilada e uma solução de Tween 20 na concentração de 4% em água. Todos tratamentos foram feitos em triplicata.

Tabela 7. Soluções utilizadas no teste de germinação

Experimento	Componentes	Concentrações(%)
T1	bio-óleo em água (4% Tween20)	10
T2		1
T3		0.1
T4		0.01
T5		0.001
T6		0.0001
T7	óleo vegetal em água	10
T8		1
T9		0.1
T10		0.01
T11		0.001
T12		0.0001
T13	água pura	-
T14	Tween20 em água	4

O bio-óleo utilizado no experimento foi o obtido da pirólise rápida de casca de arroz obtido nas seguintes condições:

- Aquecimento convencional a 500 °C
- Taxa de alimentação: 35 kg/min.m<sup>2</sup>

As soluções foram preparadas segundo a Tabela 8:

Tabela 8 Soluções de bio-óleo em água

Solução A (10%)	Solução B (1%)	Solução C (0.1%)	Solução D (0.01%)	Solução E (0.001%)	Solução F (0.0001%)
5,5mL de bio-óleo	6mL de solução A	6mL de Solução B	6mL de Solução C	6mL de Solução D	6mL de Solução E
2,2mL de Tween 20	-	-	-	-	-
47,3mL de água	54mL de água	54mL de água	54mL de água	54mL de água	54mL de água
55mL de solução	60mL de solução	60mL de solução	60mL de solução	60mL de solução	60mL de solução

Depois do posicionamento das sementes, as caixas foram distribuídas em prateleiras iluminadas por luz branca na sala de crescimento com foto-período de 12h e temperatura controlada de 23 °C (Figura 9). No 7º dia após a implantação do teste foram contadas as sementes que germinaram, sendo que se considerou germinação a presença de radícula e/ou parte aérea. A radícula é a parte que vai se desenvolver em raiz primária e a parte aérea é de onde se originam as folhas (Figura 10).



Figura 9. Sala de crescimento com foto-período de 12h e temperatura de 23°C



Figura 10. Experimento de germinação sendo (1) parte aérea e (2) radícula de sementes de alpiste

### 3.2.2 Análise Estatística dos dados experimentais

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância ANOVA e as médias, discriminadas pelo teste Tukey a 95% de nível de confiança. O software utilizado foi o Assistat, versão 7.7. Para os gráficos foi utilizado o SigmaPlot. Não foi possível ajustar as curvas a algum modelo, tendo sido testado: logaritmo, exponencial e polinomial.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Produção do bio-óleo

#### 4.1.1 Rendimentos da Pirólise Rápida

Quanto aos rendimentos das frações da pirólise rápida, a Tabela 9 demonstra que a fração líquida foi a de maior porcentagem, conforme esperado, com 42.6%. Um ótimo resultado já que se assemelha ao experimento feito em temperatura de 600°C no trabalho de Raymundo (2016), em que se deu o maior rendimento em líquido, de 43.3%.

Tabela 9. Comparativo dos rendimentos dos produtos de pirólise com (Raymundo, 2016).

	Rendimentos			
	PRESENTE TRABALHO 500°C	RAYMUNDO (2016) 525°C	RAYMUNDO (2016) 600°C	RAYMUNDO (2016) 450°C
<b>Fração líquida</b>	42,6%	29,9%	43,3%	14,9%
<b>Carvão</b>	35,4%	36,5%	31,3%	60,1%
<b>Gás e perdas</b>	22%	30,4%	22,3%	21,7%

Em seu estudo, Raymundo (2016) testou, a diferentes temperaturas de operação, o rendimento da fração líquida. E o resultado para a temperatura de 525°C (29,9%) foi inferior ao obtido no presente estudo em temperatura equivalente (42,6%). Isso demonstra que ainda são necessários estudos quanto as melhores condições de operação do processo.

#### 4.1.2 Caracterização do bio-óleo

A composição do bio-óleo também pode ser comparada à matriz obtida por Raymundo (2016), com a qual se validou o potencial teórico deste composto como pesticida.

Tabela 10. Principais compostos identificados no bio-óleo (em vermelho estão destacados os compostos em comum).

PRESENTE TRABALHO	RAYMUNDO (2016)
<b>ÁCIDO CARBOXÍLICO</b> 4-hidroxi-3-metoxi, ácido benzenoacético ácido hexadecanóico	Ácido 8-heptadecenoico Ácido hexadecanoico
<b>ÁLCOOL</b>	5-metil-1-hexanol
<b>ALDEÍDO</b> 4-hidroxi-3-metoxi, benzaldeído 4-hidroxi-3,5-dimetoxi, benzaldeído	4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído 3-(p-hidroxi-m-metoxifenil)-2-propenal
<b>CETONA</b> 3,6-dihidro-2H-piran-2-ona 5-metil-5H-furan-2-ona 3-metil-2-ciclopenten-1-ona	2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona

PRESENTE TRABALHO	RAYMUNDO (2016)
3-metil-1,2-ciclopentanodiona	1-(3,4-dimetoxifenil)-etanona
2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-butanona
3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1ona	
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil), etanona	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-etanona
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil), 2-propanona	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona
1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil), etanona	1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona
<b>ESTER</b>	<b>ESTER</b>
ácido 1,2-benzenodicarboxílico, bis(2-etilhexil) ester	
3-metoxi-4hidroxibenzoato de metil	
3-(4-hidroxi-3metoxifenil)-, ácido 2-propenóico, metil ester	
ácido 1,2-benzenodicarboxílico, bis(2-metilpropil) ester	
di-isopentilftalato - ácido 1,2-benzenodicarboxílico, 1,2-bis(3-metilbutil) ester	
<b>ETER</b>	
1,4-dimetoxi benzeno	2,5-dimetoxitolueno
<b>FENOL</b>	<b>ALCIL-FENOL</b>
fenol	Fenol
2-metil fenol (o-cresol)	Metilfenóis (cresóis)
4-metil fenol (p-cresol)	
2,4-dimetil fenol	Dimetilfenóis (metilcresóis)
4-etil fenol	Etilfenóis
<b>GUAIACOL</b>	<b>GUAIACOL</b>
4-etil-2metoxi fenol (CAS) p-etilguaiacol	4-etil-2-metoxifenol
2-metoxi-4propil fenol (CAS) 5-propil-guaiacol	2-metoxifenol
2-metoxi-4-(1-propenil) fenol (CAS) isoeugenol	4-alil-2-metoxifenol
<b>EUGENOL</b>	4-metil-2-metoxifeno
4-vinil-2-metoxi fenol	2-metoxi-4-vinilfenol
	<b>SIRINGOL</b>
2,6-dimetoxi fenol	2,6-dimetoxifenol
2,6-dimetoxi-4-(2-propenil) fenol	4-alil-2,6-dimetoxifenol
4-(3-hidroxi-1-propenil)-2-metoxi fenol	4-(3-hidroxi-1-propenil)- 2-metoxifenol
	2-alil-6-metoxifenol
	Cis e trans-2-metoxi-4-propenilfenol
	<b>CATECOL</b>
	1,2-benzenodiol
<b>FURANO</b>	
2,3-dihidro-benzofurano	2,3-dihidro-benzofurano
<b>HIDROCARBONETOS</b>	
ciclohexano	
trans-carofileno	
2-(4,8,12-trimetiltridecil) 1,3-butadiene	

O resultado qualitativo da análise do cromatograma do bio-óleo se assemelha muito ao obtido por Raymundo (2016), no qual se baseou a avaliação teórica potencial de Zanatta (2016). Foram identificados os mesmos grupos funcionais, com exceção do álcool. Porém, sabe-se que isto pode ser devido a alguma falha na análise. Os índices de retenção de cada pico foram comparados à biblioteca do NIST com uma faixa de aceitação de 15 pontos, tanto para mais quanto para menos. O espectro de massas também foi utilizado para comparações. Portanto, para um resultado mais preciso se faz necessário repetir o procedimento de GC-MS.

Dentre os compostos que ambos identificaram encontra-se o ácido hexadecanóico, 4-hidroxi-3-metoxi benzaldeído, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) etanona, fenol, metil-fenóis,

guaiacol e 2,3-dihidro-benzofurano. Destaca-se a classe dos fenóis com maior número de compostos identificados, sendo diversos destes em comum. Como mencionado anteriormente, o fenol e o metil-fenol são compostos de extrema importância já que possuem bioatividade conhecida contra plantas daninhas. Além disso, o fenol é precursor de princípios ativos conhecidos como o 2,4D (ácido diclorofenoxiacético) e carbofuranos (Zanatta, 2016). A estrutura de alguns destes compostos é ilustrada na Figura 11.

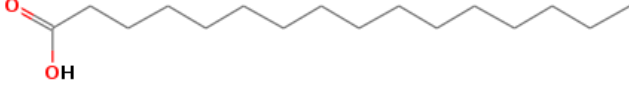

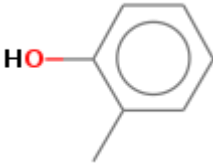
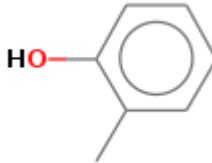
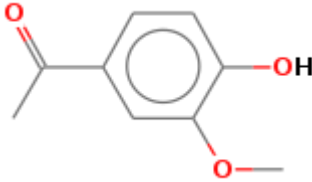
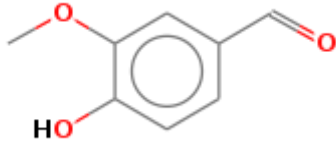
<p>Ácido hexadecanóico</p> 	<p>Fenol</p> 
<p>2-metil fenol</p> 	<p>4-metil fenol</p> 
<p>1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) etanona</p> 	<p>4-hidroxi-3-metoxi benzaldeído</p> 

Figura 11. Estrutura de compostos identificados no bio-óleo

Entretanto, o fato de as matrizes não possuírem exatamente os mesmos compostos precisa ser melhor avaliado e quantificado, pois o potencial pesticida do bio-óleo pode variar com sua composição.

## 4.2 Resultados do teste experimental de aplicação do bio-óleo como herbicida

### 4.2.1 Escolha do solvente para solução de bio-óleo

O DMSO, dimetilsulfóxido é um solvente orgânico usado na literatura em testes alelopáticos (Cavada et al., 2005), porém, em concentrações baixas, 1%, o que não era suficiente para dissolver o bio-óleo. Testadas as concentrações de 5, 10, 25 e 50% de DMSO em água, em que houve solubilização, constatou-se que as sementes não germinavam. O mesmo aconteceu com o Dash<sup>®</sup>, molhante usado para melhorar a aderência de herbicida AURA aumentando sua eficácia, de acordo com a BASF.

Quanto aos adjuvantes Hoefix, Assist, Aureo, usados na lavoura para melhorar ação de contato e penetração de pesticidas, os mesmos apresentaram resultados positivos no teste de germinação. Todos foram testados na concentração de 1% e permitiram

germinação das sementes, ou seja, não interfeririam no resultado do experimento com bio-óleo. Já o Tween 20, que é usado como agente emulsificante na preparação de emulsões estáveis de óleo em água, foi preparado nas concentrações de 2 e 4% e, assim como os três anteriores, foi favorável quanto a germinação.

Contudo, para testes de dissolução de bio-óleo não havia amostra suficiente para todos os compostos. Optou-se pelo Tween 20 já que é citado mais frequentemente na literatura (Ferreira et al., 2007; Formagio et al., 2010). Houve boa solubilização em 4%.

#### 4.2.2 Resultado qualitativo dos testes com bio-óleo

A inibição ou o estímulo da germinação, ou ainda do crescimento de plântulas, são evidências da atividade alelopática. (Cândido et al., 2010).

Pôde-se constatar qualitativamente que, nas concentrações de 10% (T1) e 1% (T2), não houve germinação de nenhuma das espécies de sementes, conforme a Figura 12.



Figura 12. Tratamentos T1 (esquerda) e T2 (direita) no dia 7.

A Figura 13 mostra o observado no dia 7 para os demais tratamentos com o bio-óleo.



Figura 13. Tratamentos 3 a 6, no dia 7.

Nestes casos, houve germinação aparente de todas as espécies, porém com menos relevância em 0,1% (T3) para o alpiste e o picão preto.

#### 4.2.3 Análise estatística do teste experimental

O efeito do bio-óleo sobre a germinação das sementes foi avaliado em termos de percentual de germinação, ou germinabilidade. Na Tabela 11 se encontra o resultado obtido fazendo-se o experimento fatorial com dois fatores: Fator 1 – espécies (4) e Fator 2 – tratamentos (14).

Tabela 11. Análise de variância da germinabilidade das sementes. Valores em percentagem de germinação.

Tratamento		Concentração (%)	Espécies			
			Alface	Alpiste	Capim	Picão
Bio-óleo	T1	10	0 <sup>ab</sup>	0 <sup>aC</sup>	0 <sup>aB</sup>	0 <sup>aC</sup>
	T2	1	0 <sup>ab</sup>	0 <sup>aC</sup>	0 <sup>aB</sup>	0 <sup>aC</sup>
	T3	0,1	90,6 <sup>aA</sup>	9,3 <sup>cBC</sup>	97,3 <sup>aA</sup>	34,7 <sup>bB</sup>
	T4	0,01	94,6 <sup>abA</sup>	69,3 <sup>cA</sup>	96 <sup>aA</sup>	78,7 <sup>bcA</sup>
	T5	0,001	93,3 <sup>aA</sup>	78,6 <sup>aA</sup>	88 <sup>aA</sup>	93,3 <sup>aA</sup>
	T6	0,0001	93,3 <sup>aA</sup>	72 <sup>bA</sup>	93,3 <sup>aA</sup>	89,3 <sup>aA</sup>
Óleo vegetal	T7	10	97,3 <sup>aA</sup>	9,3 <sup>bBC</sup>	84 <sup>aA</sup>	92 <sup>aA</sup>
	T8	1	93,3 <sup>aA</sup>	29,3 <sup>bB</sup>	90,7 <sup>aA</sup>	94,7 <sup>aA</sup>
	T9	0,1	97,3 <sup>aA</sup>	74,7 <sup>bA</sup>	82,7 <sup>abA</sup>	85,3 <sup>abA</sup>
	T10	0,01	89,3 <sup>aA</sup>	65,3 <sup>bA</sup>	90,7 <sup>aA</sup>	90,7 <sup>aA</sup>
	T11	0,001	93,3 <sup>aA</sup>	81,3 <sup>aA</sup>	93,3 <sup>aA</sup>	96 <sup>aA</sup>
	T12	0,0001	90,7 <sup>abA</sup>	76 <sup>bA</sup>	97,3 <sup>aA</sup>	88 <sup>abA</sup>
Água	T13		96 <sup>aA</sup>	70,7 <sup>bA</sup>	90,7 <sup>aA</sup>	96 <sup>aA</sup>
Tween 20	T14		94,7 <sup>aA</sup>	4 <sup>bC</sup>	2,7 <sup>bB</sup>	93,3 <sup>aA</sup>

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Letras minúsculas para linha e maiúsculas para a coluna. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de confiança de 95%. CV%= 11.84.

Primeiramente, pode-se observar que, entre os tratamentos em que se utilizou o bio-óleo, as duas mais altas concentrações (10 e 1%) são semelhantes estatisticamente entre si para todas as espécies. Bem como as três concentrações mais baixas (0,01; 0,001 e 0,0001%). Já em 0,1%, para alface e capim os valores são similares às baixas concentrações; para alpiste é semelhante às altas concentrações; e para picão o valor é intermediário e difere estatisticamente dos outros cinco. Na Figura 14 é visto graficamente o que acontece para cada espécie nas diferentes concentrações do bio-óleo.



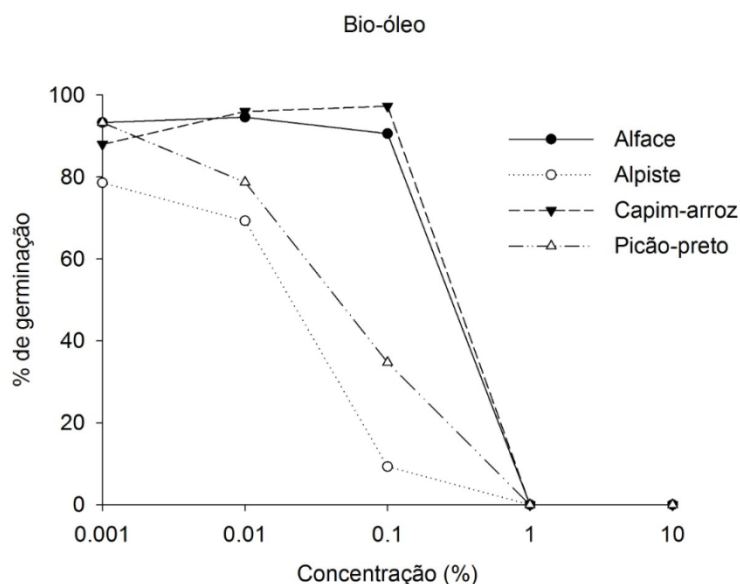


Figura 14. Efeito do bio-óleo sobre a germinação.

Avaliando-se os tratamentos de óleo vegetal constata-se que a germinabilidade é semelhante estatisticamente para todas as concentrações do óleo. Somente o alpiste é exceção, com diferença para as duas concentrações mais altas, em que houve menor porcentagem de germinação. A Figura 15 demonstra este efeito do óleo vegetal.

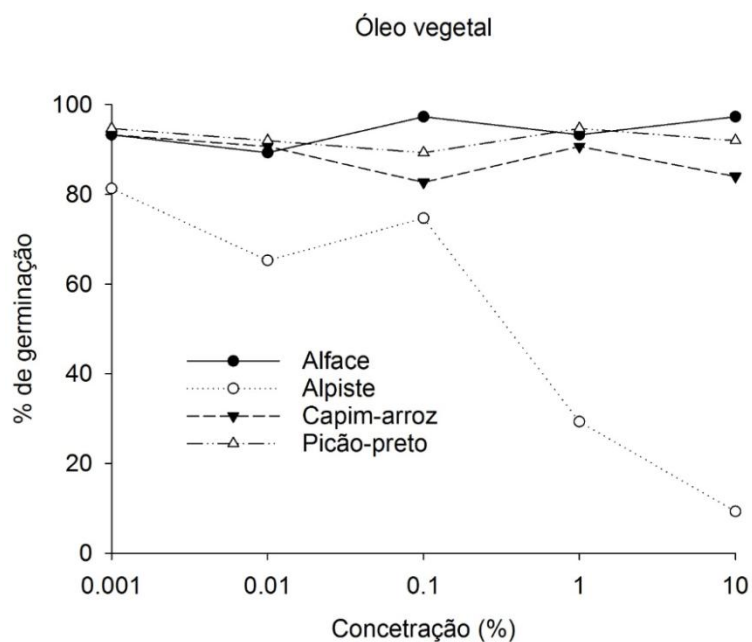


Figura 15. Efeito do óleo vegetal sobre a germinação.

Já na comparação entre o bio-óleo e o óleo vegetal o resultado demonstra que, para o alface e o capim, a diferença estatística se deu para os dois primeiros tratamentos, em que o bio-óleo está mais concentrado (10 e 1%) e a germinação, neste caso, foi a mais baixa. Para o alpiste e o picão, a diferença entre as médias mostra que, para as concentrações de 10, 1 e 0,1%, o bio-óleo reduziu mais o percentual de germinação que o óleo vegetal. Os gráficos na Figura 16 permitem ver a diferença entre os óleos para cada espécie separadamente.

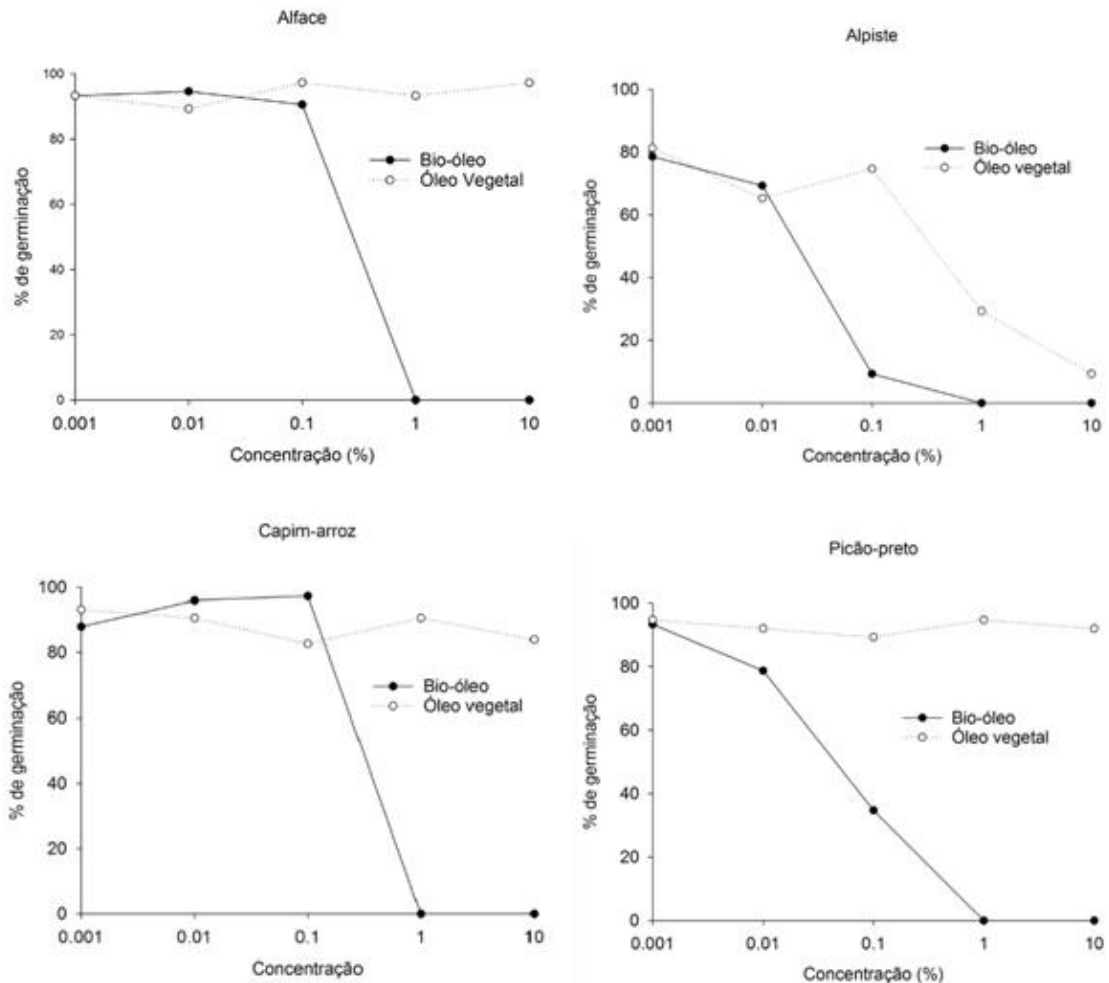


Figura 16. Comparação entre efeitos do óleo vegetal e do bio-óleo sobre a germinação em cada espécie.

Em relação aos controles, a água pura teve percentual de germinação semelhante ou maior do que os conhecidos de cada espécie: alface – 97%, alpiste – 50%, capim arroz – 83% e picão preto – 91,5%, sendo um bom controle para o experimento. Já o Tween 20 a 4% em água teve uma baixa germinabilidade para o alpiste e o capim. Na Tabela 12, essa diferença entre os dois controles é vista, também, estatisticamente, pelo experimento fatorial, com dois fatores: Fator 1 – espécies (4); Fator 2 – tratamentos (2).

Tabela 12. Análise de variância entre os tratamentos controles

Espécies	Tratamento	
	Água	Tween 20
	% de germinação	
<i>Alface</i>	96 <sup>aA</sup>	94,7 <sup>aA</sup>
<i>Alpiste</i>	70,7 <sup>bA</sup>	4 <sup>bB</sup>
<i>Capim arroz</i>	90,7 <sup>aA</sup>	2,7 <sup>bB</sup>
<i>Picão preto</i>	96 <sup>aA</sup>	93,3 <sup>aA</sup>

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Letras minúsculas para coluna e maiúsculas para linha. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de confiança de 95%. CV% = 10.46.

Entretanto, não há interferência do Tween 20 sobre o efeito do bio-óleo na inibição de germinação. Isso pode ser visto melhor na Figura 17. Neste gráfico o Tween 20 é o zero no eixo das abscissas. Para o alpiste e o capim, apesar do baixo percentual de

germinação para o controle Tween 20, a partir de 0,0001% de bio-óleo, já há aumento da germinabilidade para valores semelhantes estatisticamente aos da água. Com posterior redução nas maiores concentrações do extrato.

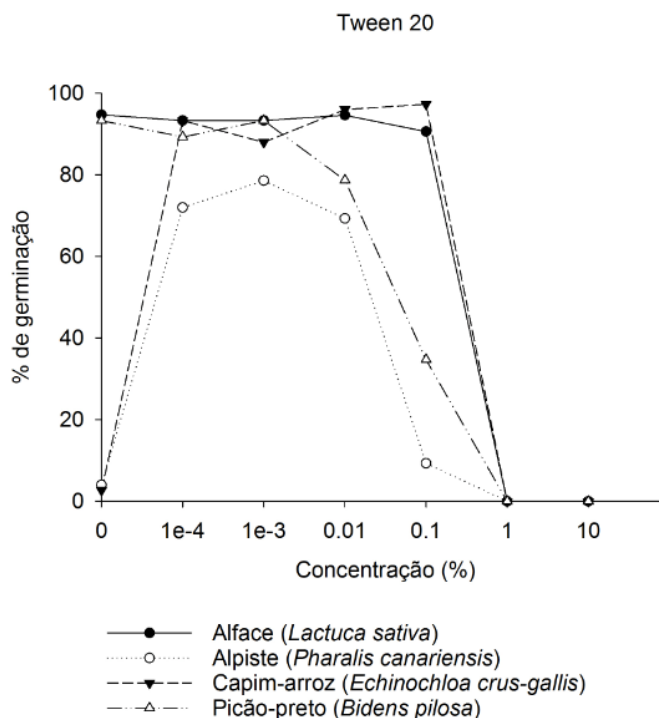


Figura 17. Efeito do controle Tween 20 sobre soluções do bio-óleo.

O fato de o Tween 20 ter apresentado este comportamento, nas duas espécies mencionadas, pode ser devido a diversos fatores, dentre eles, a velocidade de germinação. Até o sétimo dia ainda poucas sementes haviam germinado, mas sabe-se que há a possibilidade de que no decorrer dos próximos dias este quadro mudasse.

Sobre este assunto, é importante ressaltar que nos estudos alelopáticos, a germinabilidade é um índice muito usado, embora não demonstre outros aspectos do processo de germinação, como atrasos, já que envolve apenas resultados finais, ignorando períodos de germinação inativa no decorrer do bioensaio (Chiapusio et al., 1997). A germinação é menos sensível aos aleloquímicos que o crescimento da plântula. Porém, a quantificação experimental é muito mais simples, pois para cada semente o fenômeno é discreto, germina ou não germina (Cândido et al., 2010). Nesse contexto, substâncias alelopáticas podem induzir o aparecimento de plântulas anormais, sendo a necrose da radícula um dos sintomas mais comuns. Assim, a avaliação da normalidade das plântulas é um instrumento valioso (Ferreira e Aquila, 2000).

Portanto, muitas vezes o efeito alelopático não é sobre a porcentagem de germinação, mas sobre a velocidade de germinação, provocando alterações na curva de distribuição da germinação, alongando-a através do eixo do tempo (Ferreira et al., 2007). Essas alterações no padrão de germinação podem resultar de efeitos sobre: a permeabilidade de membranas, a transcrição e tradução do DNA, o funcionamento dos mensageiros secundários, a respiração por sequestro de oxigênio, a conformação de enzimas e de receptores, ou ainda pela combinação destes fatores (De Andrade et al., 2009).

Ao observarmos as curvas da Figura 17 também se percebe que, para o alpiste e o capim arroz, em concentrações de bio-óleo entre 0,0001 e 0,01%, a germinação até o sétimo dia foi muito mais expressiva quando na presença do extrato. Isso pode estar relacionado com o conceito dúbio de alelopatia, que envolve tanto efeitos deletérios como estimulatórios. Segundo Cândido et al. (2010), aparentemente, estes últimos estão associados à concentração da substância, manifestando-se em baixas concentrações, quando as substâncias do extrato podem afetar a permeabilidade da membrana e facilitar a absorção de água e nutrientes. Já em altas concentrações, elas podem inibir a absorção desses.

Sobre a ação dos elementos presentes no bio-óleo, os compostos fenólicos merecem atenção. De acordo com a literatura eles reduzem a atividade de enzimas envolvidas na glicólise e na via oxidativa das pentoses fosfato, as quais asseguram níveis de ATP e esqueletos de carbono suficientes para a germinação das sementes. A toxicidade de muitos fenóis pode, em grande parte, ser atribuída à formação de semiquinona. A produção de formas reativas de oxigênio (FROs) pode afetar a permeabilidade da membrana e, causar danos ao DNA e proteínas (Cândido et al., 2010).

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Quanto ao objetivo deste estudo sobre a avaliação experimental do bio-óleo, obtido a partir do processo de pirólise rápida da casca de arroz, foram feitos testes preliminares de efeito deste extrato sobre a germinação de quatro espécies de plantas, duas daninhas – capim arroz e picão preto, e duas cultivadas – alface e alpiste. Estes testes foram avaliados estatisticamente por análise de variância e os resultados analisados quanto ao potencial de inibição de germinação.

O bio-óleo teve efeitos de inibição sobre a germinação das espécies testadas quando em concentração de 1 e 10%. Em 0,1% houve também uma redução significativa para o caso do alpiste. O uso do Tween 20 não interfere nos resultados de inibição causados pela aplicação do bio-óleo, e, portanto, é possível utilizá-lo como emulsificante das soluções. Pôde-se constatar que há diferenças entre o bio-óleo e o óleo vegetal quando em maiores concentrações, ficando mais evidente o efeito danoso do bio-óleo sobre a germinação das sementes.

No entanto, são necessários mais testes, principalmente em diferentes estágios de desenvolvimento de espécies vegetais, para poder atribuir o potencial herbicida. Além disso, estes resultados não são conclusivos quanto à seletividade morfológica do bio-óleo, cuja ação, aparentemente, não foi seletiva quanto às espécies mono e dicotiledôneas.

Quanto à aplicação do bio-óleo em campo é preciso também um estudo mais aprofundado levando-se em conta a planta de interesse, que não pode ter sua germinação inibida quando no uso da concentração de bio-óleo necessária para que a invasora não germine ou demore mais a germinar.

Para uma melhor avaliação dos efeitos do extrato e seu possível uso como herbicida, é proposto um estudo que, além de avaliar a germinação das sementes, também leve em conta a velocidade de germinação. Pois, caso haja aumento no tempo médio de germinação das plantas daninhas, elas levam mais tempo para estabelecerem-se em campo e, assim, as plantas de interesse sofrem menor interferência das invasoras (OLIVEIRA et al., 2015).

Para trabalhos futuros propõem-se ainda testes em substrato, ou em casa de vegetação ou mesmo a campo, para se ter condições mais reais, próximas às do cultivo. Além disso, testes preliminares para aplicação do bio-óleo como inseticida e/ou fungicida são esperados, pois, de acordo com os resultados teóricos, este produto possui potencial como tais, devido aos compostos presentes.

## 6 Referências

ALVAREZ, J.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; et al. Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, v. 128, p. 162–169, 2014.

AO, R.; IMAZAPIR, H.; FERNANDA, J.; et al. Herbicidas Alternativos Para Controle De Capim-Arroz. 2007.

BASF. **Assist**. Disponível em:

[http://www.agro.basf.com.br/agr/ms/apbrazil/pt\\_BR/content/APBrazil/solutions/Adjuvantes/adjuvantes\\_product/Assist](http://www.agro.basf.com.br/agr/ms/apbrazil/pt_BR/content/APBrazil/solutions/Adjuvantes/adjuvantes_product/Assist)>. Acesso em: 05 jun. 2017.

BASF. **Dash HC**. Disponível em:

<[http://www.agro.basf.pt/agroportal/pt/pt/crop\\_protection/crop\\_protectionproduct\\_cat\\_alogue/product\\_details\\_8064.html](http://www.agro.basf.pt/agroportal/pt/pt/crop_protection/crop_protectionproduct_cat_alogue/product_details_8064.html)>. Acesso em: 05 jun. 2017.

BAIN & COMPANY; GAS ENERGY. **Potencial de diversificação da indústria química Brasileira: Relatório 3 – Defensivos Agrícolas**. Rio de Janeiro: [s.n.].

BAIN & COMPANY; GAS ENERGY. **Estudo do Potencial de Diversificação da Indústria Química Brasileira: Relatório Final**. São Paulo: [s.n.].

BAYER. **Aureo**. Disponível em : <<https://www.agro.bayer.com.br/produtos/aureo>>. Acesso em: 05 jun. 2017.

BAYER. **Hoefix**. Disponível em: <<https://www.agro.bayer.com.br/produtos/hoefix>>. Acesso em: 05 jun. 2017.

BEDMUTHA, R.; BOOKER, C. J.; FERRANTE, L.; et al. Insecticidal and bactericidal characteristics of the bio-oil from the fast pyrolysis of coffee grounds. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, n. 2, p. 224–231, 2011.

BORGES, F. C. Estudo do Processamento Termoquímico de Biomassas com Micro - ondas : Pirólise Rápida de Biomassas Residuais e. 2014.

BRIDGWATER, A. V.; GRASS, G. **Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2012.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2–3, p. 87–102, 2003.

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

CÂNDIDO, A. C. S.; DIAS, A. C. R.; SERRA, A. P.; et al. Potencial alelopático de lixiviados das folhas de plantas invasoras pelo método sanduiche. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 8, n. 3, p. 268–272, 2010.

CARMONA, R. Dinâmica de sementes de. n. 1, p. 457–463, 2001.

CAVADA, L. H.; MARQUES, D. C.; AJALA, D.; et al. Alelopatia de saponinas no vigor de plântulas de alface. v. 1, n. cultivar 1, 2005.

CENTRAL ANALÍTICA, INSTITUTO DE QUÍMICA UFRGS. **Cromatografia a Gás**. Disponível em: <<http://www.iq.ufrgs.br/ca/index.php/servicos/cromatografia-a-gas>>. Acesso em: 13 jun. 2017.

CHAOUCH, M.; DIOUF, P. N.; LAGHDIR, A.; et al. Bio-oil from whole-tree feedstock in resol-type phenolic resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 6, 2014.

CHIAPUSIO, G.; SÁNCHEZ, A. M.; REIGOSA, M. J.; et al. Do Germination Indices Adequately Reflect Allelochemical Effects on the Germination Process? **Journal of Chemical Ecology**, v. 23, n. 11, p. 2445–2453, 1997.

CONAB: COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos. **Monitoramento agrícola- Safra 2015/2016**, v. 3, n. 9, p. 1–174, 2016.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 2, p. 590–598, 2004.

DE ANDRADE, H. M.; BITTENCOURT, A. H. C.; VESTENA, S. Potencial alelopático de *Cyperus rotundus* L. sobre espécies cultivadas. **Ciencia e Agrotecnologia**, v. 33, n. SUPPL., p. 1984–1990, 2009.

EFSA. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance Fatty acids C7 to C18 (approved under Regulation (EC) No 1107/2009 as Fatty acids C7 to C20). 2013.

EU COMMISSION. EU Pesticide Database. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=homepage&language=EN>>. Acesso em: 26 maio. 2017.

FERNÁNDEZ, Y.; ARENILLAS, A.; MENÉNDEZ, J. Á. Microwave heating applied to pyrolysis. **Microwave Heating Applied to Pyrolysis**, p. 723–752, 2011.

FERREIRA, A. G.; AQUILA, M. E. A. Alelopatia: uma área emergente da ecofisiologia. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v. 12, n. Edição Especial, p. 175–204, 2000.

FERREIRA, M. C.; SOUZA, J. R. P. DE; FARIA, T. D. J. Potenciação alelopática de extratos vegetais na germinação e no crescimento inicial de picão-preto e alface. **Ciência Agrotécnica**, p. 1054–1060, 2007.

FONTOURA, L. P. Potencial Econômico e Aplicações da Casca de Arroz no Estado do Rio Grande do Sul Luísa Pritsch Fontoura Potencial Econômico e Aplicações da Casca de Arroz no Estado do Rio Grande do Sul. 2015.

FORMAGIO, A. S. N.; MASETTO, T. E.; BALDIVIA, D. D. S.; et al. Potencial alelopático de cinco espécies da família Annonaceae. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 8, n. 4, p. 349–354, 2010.

GOMES VIANA, L.; SILVA CRUZ, P. Reaproveitamento De Resíduos Agroindustriais. n. 1, p. 1–3, 2016.

GUO, X.; WANG, S.; WANG, Q.; et al. Properties of Bio-oil from Fast Pyrolysis of Rice Husk. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 1, p. 116–121, 2011.

HEO, H. S. Fast pyrolysis of rice husk under different reaction conditions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, p. 27–31, 2010.

IBAMA. **Relatório de Comercialização de Agrotóxicos**. Disponível em: <[http://ibama.gov.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=594&Itemid=546](http://ibama.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=594&Itemid=546)>. Acesso em: 17 maio. 2017.

JI-LU, Z. Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: Yields and related properties and improvement of the pyrolysis system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 80, n. 1, p. 30–35, 2007.

KEGLEY, S. E.; HILL, B. R.; ORME S., C. A. H. **PAN Pesticide Database**. Disponível em: <<http://www.pesticideinfo.org/>>. Acesso em: 26 maio. 2017.

LIFE, A. Alternativas de manejo para as populações de picão-preto (. n. 3, p. 72–79, 2006.

MÁS, R.; DE SÁ, J.; CHEBAT, D.; et al. **Estudo do potencial de diversificação da indústria química brasileira: relatório final**. [s.l: s.n.].

MASHUNI; JAHIDING, M.; KURNIASIH, I.; ZULKALDAH. Characterization of preservative and pesticide as potential of bio oil compound from pyrolysis of cocoa shell using gas chromatography. v. 20008, p. 20008, 2017.

MCDOUGALL, P. The global agrochemical market in 2010. [s.d.].

MEIER, D.; VAN DE BELD, B.; BRIDGWATER, A. V.; ELLIOTT, D. C.; OASMAA, A.; PRETO, F. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 20, n. May 2017, p. 619–641, 2013.

MERRILL, G. L. Allelopathic effects on the germination of soybean seeds Efeitos alelopáticos sobre a germinação de sementes de soja ( Glycine max L . Merrill ) 1. 2005.

MOURANT, D.; YANG, D. Q.; LU, X.; ROY, C. Anti-fungal properties of the pyrolytic liquors from the pyrolysis of softwood bark. **Wood Fiber Sci.**, v. 37, n. 3, p. 542–548, 2005.

NIST, **National Institute of Standards and Technology**. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 21 jun.2017.

OLIVEIRA, J. S.; PEIXOTO, C.; POELKING, V. G.; et al. Avaliação de extratos das espécies Helianthus annuus, Brachiaria brizantha e Sorghum bicolor com potencial alelopático para uso como herbicida natural. p. 379–384, 2015.

OLIVEIRA JR., R. S. **Mecanismos de Ação de Herbicidas**. p. 141–191, 2011.

PRAKASH, D.; PANDEY, J.; TIWARY, B. N.; et al. A process optimization for bio-catalytic production of substituted catechols (3-nitrocatechol and 3-methylcatechol). **BMC biotechnology**, v. 10, n. 1, p. 49, 2010.

RAQUEL, A N. A; MANO, D. E. O. Efeito alelopático do extrato aquoso de sementes de cumaru. 2006.

RAYMUNDO, L. M. Desenvolvimento de uma planta laboratorial de pirólise rápida em



leito fluidizado aplicado à casca de arroz. 2016.

SANTOS, J. .; CURY, J. . Picão-preto: uma planta daninha especial em solos tropicais. **Planta Daninha**, v. 29, n. spe, p. 1159–1172, 2011.

SIGMA-ALDRICH. **Tween 20**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/p2287?lang=pt&region=BR>>. Acesso em: 01 jun. 2017.

SILVA, F. de A. S. e.; AZEVEDO, C. A. V. de. **The Assistat Software Version 7.7 and its use in the analysis of experimental data**. Afr. J. Agric. Res, v.11, n.39, p.3733-3740, 2016. DOI: 10.5897/AJAR2016.11522

SILVA, M. F. DE O. E; COSTA, L. M. DA. A indústria de defensivos agrícolas. p. 233–276, [s.d.].

SILVA, W.; VILELA, D.; COBUCCI, T.; et al. Decreasing of weed plants using herbicides and herbicides mix in alfalfa crop. 2004.

SINDIVEG. Disponível em: <<http://sindiveg.org.br/balanco-2015-setor-de-agroquimicos-confirma-queda-de-vendas/>>. Acesso em: 16 mai. 2017.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. **Elsevier**, 2007.

UNIPROTE - MS. **Espectrometria de Massas**. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/uniprote-ms/Content/02PrincipiosDeAnalise/espectrometria.html>>. Acesso em: 13 jun. 2017.

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. **PPDB: Pesticide Properties DataBase**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>>. Acesso em: 26 maio. 2017.

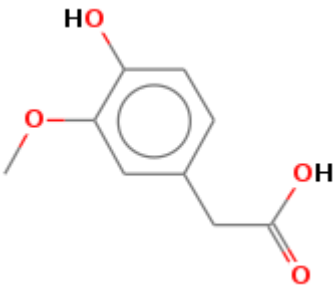
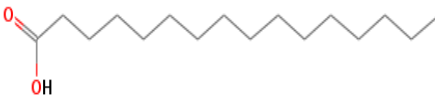
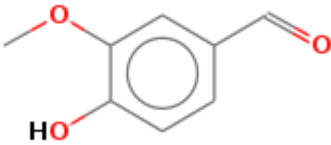
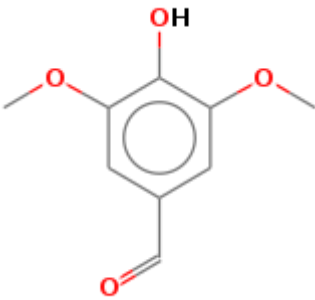
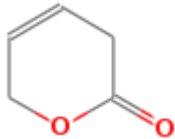
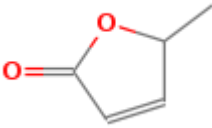
WOOD, A. **Compendium of Pesticide Common Names**. Disponível em: <<http://www.alanwood.net/pesticides/>>. Acesso em: 26 maio. 2017.

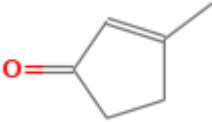
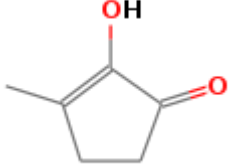
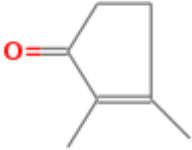
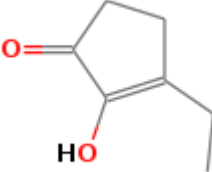
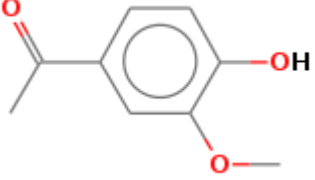
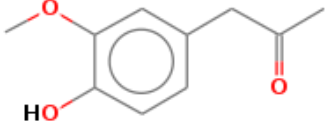
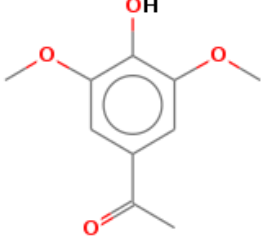
YANG, E. AND JUN, MENG AND HAIJUN, HU AND WENFU, C. Chemical composition and potential bioactivity of volatile from fast pyrolysis of rice husk. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, 2015.

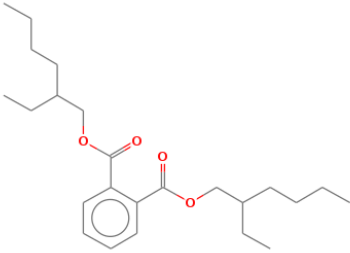
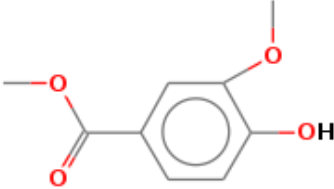
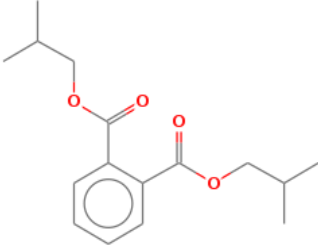
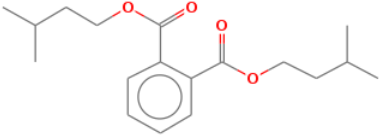
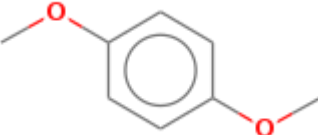
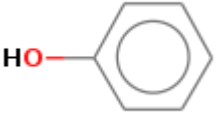
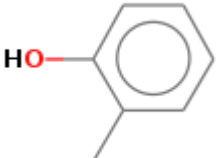
ZANATTA, F. G. Potencial Econômico e Aplicação do Bio-Óleo da Pirólise Rápida de Casca de Arroz como Pesticida. 2016.

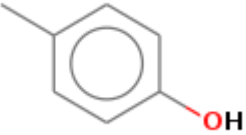
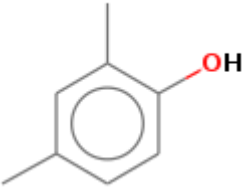

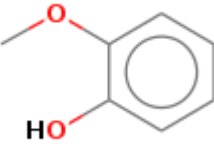
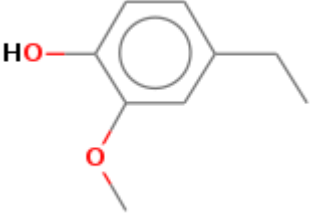
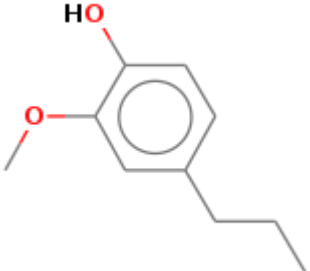
## 7 Apêndice I

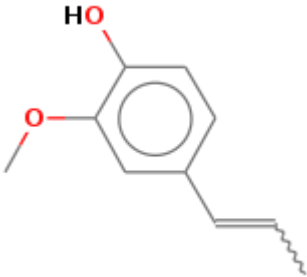
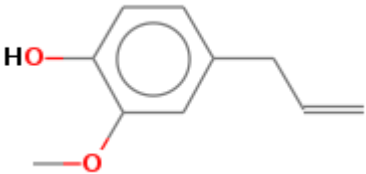
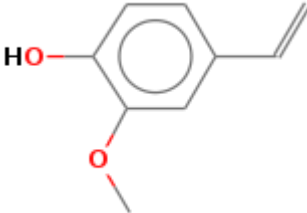
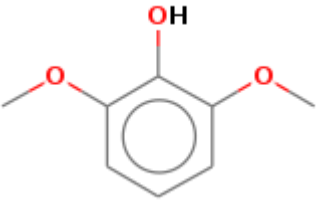
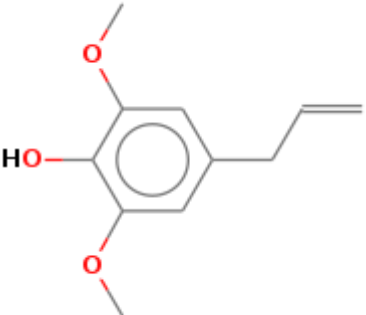
Compostos de estudo e suas estruturas moleculares.

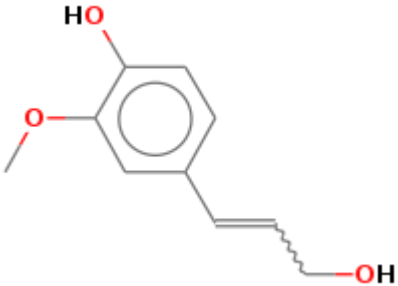
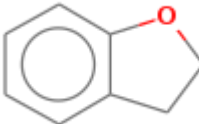

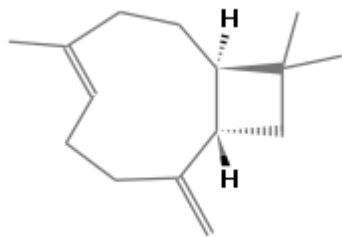
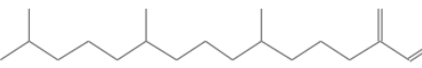
COMPOSTO	ESTRUTURA
4-hidroxi-3-metoxi, ácido benzoacético - (CAS) ácido homovanílico	
ácido hexadecanóico (CAS) ácido palmítico	
4-hidroxi-3-metoxi, benzaldeído	
4-hidroxi-3,5-dimetoxi, benzaldeído	
3,6-dihidro-2H-piran-2-ona	
5-metil-5H-furan-2-ona	

3-metil-2-ciclopenten-1-ona	
3-metil-1,2-ciclopentanodiona	
2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	
3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil), etanona	
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil), 2-propanona	
1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil), etanona	

ácido 1,2-benzenodicarboxílico, bis(2- etilhexil) ester	 <p>The structure shows a benzene ring with two carboxylate groups at the 1 and 2 positions. Each carboxylate group is esterified with a 2-ethylhexyl chain, which consists of a six-carbon main chain with an ethyl group on the second carbon.</p>
3-metoxi-4hidroxibenzoato de metil	 <p>The structure shows a benzene ring with a methyl ester group (-COOCH<sub>3</sub>) at the 1 position, a hydroxyl group (-OH) at the 4 position, and a methoxy group (-OCH<sub>3</sub>) at the 3 position.</p>
3-(4-hidroxi-3metoxifenil)-, ácido 2- propenóico, metil ester	 <p>The structure shows a benzene ring with a methyl acrylate group (-COOCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) at the 1 position, a hydroxyl group (-OH) at the 4 position, and a methoxy group (-OCH<sub>3</sub>) at the 3 position.</p>
di-isopentilftalato - ácido 1,2- benzenodicarboxílico, 1,2-bis(3- metilbutil) ester	 <p>The structure shows a benzene ring with two carboxylate groups at the 1 and 2 positions. Each carboxylate group is esterified with an isopentyl chain, which is a five-carbon chain with a methyl group on the third carbon.</p>
1,4-dimetoxi benzeno	 <p>The structure shows a benzene ring with two methoxy groups (-OCH<sub>3</sub>) at the 1 and 4 positions.</p>
fenol	 <p>The structure shows a benzene ring with a hydroxyl group (-OH) at the 1 position.</p>
2-metil fenol	 <p>The structure shows a benzene ring with a hydroxyl group (-OH) at the 1 position and a methyl group (-CH<sub>3</sub>) at the 2 position.</p>

4-metil fenol	
2,4-dimetil fenol	
4-etil fenol	
GUAIACOL	
4-etil-2metoxi fenol (CAS) p-etilguaiacol	
2-metoxi-4propil fenol (CAS) 5-propilguaiacol	

2-metoxi-4-(1-propenil) fenol (CAS) isoeugenol	
EUGENOL	
4-vinil-2-metoxi fenol	
2,6-dimetoxi fenol	
2,6-dimetoxi-4-(2-propenil) fenol	

4-(3-hidroxi-1-propenil)-2-metoxi fenol	 <p>The structure shows a benzene ring with a methoxy group (-OCH<sub>3</sub>) at the 2-position and a 3-hydroxy-1-propenyl group (-CH=CH-CH<sub>2</sub>OH) at the 4-position. The hydroxyl groups are highlighted in red.</p>
2,3-dihidro-benzofurano	 <p>The structure shows a benzene ring fused to a five-membered ring containing one oxygen atom, with two hydrogen atoms at the 2 and 3 positions.</p>
ciclohexano	 <p>The structure shows a simple six-membered carbon ring.</p>
trans-carofileno	 <p>The structure shows a bicyclic system with two double bonds in a trans configuration. The hydrogens at the bridgehead positions are explicitly shown with wedged and dashed bonds to indicate their relative stereochemistry.</p>
2-(4,8,12-trimetiltridecil) 1,3-butadiene	 <p>The structure shows a long hydrocarbon chain with three methyl groups at the 4, 8, and 12 positions, and a 1,3-butadiene group at the end.</p>