UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Potencial Econômico e Aplicação do Bio-Óleo da Pirólise Rápida de Casca de Arroz como Pesticida

Autor: Felipe Georg Zanatta

Orientadores: Profa. Dra. Luciane Ferreira Trierweiler

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Co-orientador: MEng. Lucas Ranzan

Porto Alegre, dezembro de 16

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 Cenário nacional e regional da produção de arroz 3
2.2 Características do bio-óleo 4
2.2.1 O bio-óleo proveniente da casca de arroz 4
2.2.2 Toxicidade do bio-óleo 5
2.3 Métodos de extração e separação dos compostos 5
2.4 Principais aplicações do bio-óleo 6
2.4.1 Biocombustível 6
2.4.2 Pesticidas 8
2.4.3 Resinas fenólicas 9
2.5 Desenvolvimento de moléculas e classificação de pesticidas 9
3 Materiais e métodos 12
3.1 Produção do bio-óleo 12
3.2 Análise do mercado nacional de defensivos agrícolas 12
3.3 Potencialidade dos compostos como pesticidas 13
4 Resultados I: O mercado nacional de defensivos agrícolas 16
4.1 Relevância e potencialidade no contexto brasileiro 16
4.2 Pesquisa & Desenvolvimento e legislação 17
4.3 Dados de comercialização 18
4.3.1 Comercialização por classe ambiental e classe de Uso 19
4.3.2 Comercialização nas Unidades da Federação 20
4.4 Balança comercial 21
4.5 Tendências para 2030 22
5 Resultados II – O bio-óleo como pesticida 23
6 Conclusões e trabalhos futuros 35
7 Referências 37
8 Apêndice I 43
9 Anexo A 47

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Luciane Ferreira Trierweiler e Jorge Otávio Trierweiler, e ao co-orientador, doutorando Lucas Ranzan, pelo direcionamento e suporte durante todo o trabalho.

Agradeço aos meus pais, Juarez e Marisa, e à minha irmã, Aline, por toda sustentação e carinho oferecidos não só durante este período de estudos, mas durante toda minha vida.

Aos meus avós, pelos bons exemplos, por todo apoio e incentivo ao estudo como maneira de desenvolvimento individual. Em especial, ao Laurindo e à Sueli, que pela proximidade física são como pais pra mim.

Aos padrinhos, em especial ao Evandro, pelos vários conselhos oferecidos, apesar das turbulências futebolísticas.

Aos amigos, feitos tanto antes quanto durante a faculdade, que embora muitas vezes distantes, permanecem comigo através dos bons momentos compartilhados.

À Júlia, por ser de maneira tão simples, indescritivelmente importante pra mim.

Resumo

A pirólise rápida é um processo termoquímico promissor a ser aplicado na conversão de biomassa. Os produtos obtidos resumem-se, em menor quantidade, ao *biochar* e ao gás de pirólise, e, em maior quantidade ao bio-óleo. Os mais variados tipos de biomassa podem ser aproveitados como matéria-prima neste processo. Um deles é a casca de arroz, um produto agrícola com disponibilidade constante, especialmente no sul do país. O bio-óleo tem um potencial de aproveitamento diverso, mas ainda pouco explorado. Neste contexto o objetivo do trabalho foi encontrar aplicações para esta fração do produto obtido através da pirólise rápida da casca de arroz, analisando de maneira especial a utilização como defensivo agrícola. Esta análise consiste de um breve estudo do mercado nacional de pesticidas bem como de uma avaliação de potencialidade de aplicação. Além do uso como defensivo, outras possíveis aplicações são como biocombustível e resinas fenólicas. A primeira esbarra em questões relativas às propriedades do bio-óleo, que necessitam ser otimizadas através de tecnologias recentes de melhoramento, que são, por ora, inviáveis economicamente. A segunda possui aplicação limitada por não possuir propriedades tão boas quanto os produtos utilizados atualmente nesta categoria. Por essa razão o uso como defensivo emerge como uma alternativa interessante, considerando a possibilidade de um aproveitamento do bio-óleo sem etapas complexas de refino, além do alto valor agregado e a relevância deste tipo de insumo no Brasil, uma reconhecida potência agrícola. Para isso, são necessários mais estudos, não só a respeito do potencial de aplicação em si, mas também a fim de obedecer a critérios estabelecidos por lei para o registro de comercialização desta classe de produto. Para avaliar a potencialidade, metodologias de análise individual de substâncias químicas podem ser aplicadas, seguida de testes em organismos alvo. Entre estas metodologias encontram-se critérios estabelecidos para descritores moleculares relacionados à bioatividade e permeabilidade dos compostos nas células dos organismos. Estes critérios serviram como base para o desenvolvimento de um classificador de pesticidas nas três classes de uso principais: herbicidas, inseticidas e fungicidas. Este classificador utilizou-se da metodologia de florestas randômicas para encontrar inter-relações entre os descritores moleculares avaliados que pudessem estabelecer modelos de classificação. Os resultados demonstraram que o bio-óleo é um potencial pesticida, podendo seguir para testes nos organismos alvos. Estes testes fazem parte dos requisitos para a obtenção do registro de comercialização. Além deles, estudos a respeito das interações dos produtos presentes na matriz de pesticida com demais seres vivos que possam entrar em contato com eles também devem ser realizados antes do lançamento de um novo produto no mercado.

Palavras-chave: Pirólise rápida, casca de arroz, bio-óleo, pesticida

Lista de figuras

Figura 1. Fluxograma de processo do equipamento de pirólise rápida laboratorial. 12

Figura 2. Exemplos de algoritmo de classificação da metodologia de árvores de decisão. 14

Figura 3. Procedimento de calibração de uma floresta randômica (A) e o posterior teste de amostras da mesma (B). 15

Figura 4. Balança comercial de defensivos agrícolas no ano de 2012. 21

Figura 5. Variação acumulada da produção de defensivos agrícolas entre 2005 e 2016. .. 21

Figura 6. Estruturas de alguns compostos encontrados no bio-óleo da casca de arroz. 23

Figura 7. Estruturas químicas do 2,3-dihidro-benzofurano e do Carbofurano. 25

Lista de tabelas

Tabela 1. Produção recente de arroz e estimativa para o próximo período. 3
Tabela 2. Propriedades típicas do bio-óleo. 4
Tabela 3. Poder calorífico superior dos combustíveis convencionais. 7
Tabela 4. Resumo dos filtros de medicamentos e pesticidas. 10
Tabela 5. Competitividade dos setores de foco primário. 16
Tabela 6. Ingredientes ativos mais vendidos no Brasil no ano de 2014. 19
Tabela 7. Participação de mercado por classe de uso no ano de 2014. 19
Tabela 8. Classes ambientais dos defensivos agrícolas. 20
Tabela 9. Vendas de defensivos agrícolas por região e estado no ano de 2014. 20
Tabela 10. Previsões dos cinco principais segmentos de foco primário para 2030. 22
Tabela 11. Principais compostos do bio-óleo de casca de arroz e sua atividade pesticida conhecida. 24
Tabela 12. Propriedades calculadas para as SQI. 26
Tabela 13. Regras aplicadas às SQI. 27
Tabela 14. Classificação segundo AVRAM et al. (2014). 29
Tabela 15. Resultados obtidos pelo Classificador de Florestas Randômicas. 32
Tabela 16. Tabela comparativa entre os métodos de AVRAM et al. (2014) e o CFR. 33
Tabela 17. Classificação final dos pesticidas. 34

Lista de símbolos

- ✕ - Avaliação Negativa
- ✓ - Avaliação Positiva
- F - Fungicida
- H - Herbicida
- I - Inseticida
- N - Não classificado

Lista de abreviaturas e siglas

AAr – Número de Anéis Aromáticos

BBC – Besouro da Batata do Colorado

BDP – Base de Dados de Pesticidas

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

C> - Maior pontuação obtida

C>50 - Pontuação superior a 50

CFR – Classificador de Floresta Randômica

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

DLH – Número de Doadores de Ligações de Hidrogênio

E&P – Exploração de Petróleo e Gás

FR – Floresta Randômica

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

GC-MS – Cromatografia Gasosa com Espectrômetro de Massas

IA – Ingrediente Ativo

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

LAr – Número de Ligações Aromáticas

LogP – Coeficiente de Partição 1-octanol/água

LOO – *Leave One Out*

LR – Ligações Rotáveis

MM – Massa Molecular

OOB - *Out Of Bag*

R5L – Regra de Cinco de Lipinski

RLH – Número de Receptores de Ligações de Hidrogênio

SINDIVEG - Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal

SQI – Substâncias Químicas de Interesse

TIR – Taxa Interna de Retorno

1 Introdução

A pirólise é um processo termoquímico de conversão de biomassa sem a presença de oxigênio que gera como produto três frações, cujos rendimentos e composições dependem da temperatura, taxa de aquecimento e composição da biomassa. Baixas temperaturas e longos tempos de residência favorecem a produção da fração sólida, o *biochar*. Já altas temperaturas e longos tempos de residência, ocasionam um aumento da fração gasosa, o gás de pirólise. Finalmente, temperaturas moderadas e curtos tempos de residência fornecem uma quantidade maior da fração líquida, o bio-óleo. No caso desta, nomeada pirólise rápida, a operação ocorre em temperaturas na faixa dos 500°C, tempos de residência do vapor inferiores a 2 segundos e rápido resfriamento para minimizar reações secundárias. Além disso, a biomassa é fragmentada em pedaços menores que 3mm para garantir altas taxas de transferência de calor (BRIDGWATER, 2012a).

Além das características físicas, cada uma das frações diferencia-se quanto a sua aplicação. O *biochar* é um sólido que pode ser aproveitado como fertilizante, como componente do concreto, para fabricação de zeólitas e até mesmo, como estabilizante da cerveja, embora que neste caso não apresente viabilidade econômica. O gás de pirólise pode ser utilizado como combustível no próprio processo ou para gerar calor (FONTOURA, 2015). Além disso, o bio-óleo pode ser aproveitado como combustível por ser armazenável, transportável e processável, ou, como fonte de produtos químicos de alto valor agregado, como pesticidas, resinas fenólicas, aromatizantes, flavorizantes ou medicamentos (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004; GARCIA-PÉREZ et al., 2011).

Com isso, este processo termoquímico se torna atrativo para conversão de resíduos provenientes da produção agrícola. Especificamente para a casca de arroz, pode ser uma alternativa eficaz para agregar valor a esta matéria remanescente do processo de beneficiamento, em sua maioria subaproveitada. Aproveitando-se de fatores como a produção anual constante e a proximidade com as lavouras, visto que as mesmas se concentram no Rio Grande do Sul, um modelo de produção descentralizada poderia ser aplicado. O investimento feito nas próprias unidades de beneficiamento poderia trazer não somente benefícios financeiros, mas também resolveria o problema da destinação, respeitando as políticas de meio-ambiente aplicadas no país (BRASIL, 2010).

A partir disso, definiu-se como objetivo deste trabalho, determinar possíveis aplicações para a fração líquida originada deste processamento. O trabalho foi concentrado na investigação do mercado e aplicabilidade do bio-óleo no cenário mais promissor do ponto de vista técnico e econômico, no caso como defensivo agrícola.

Este trabalho divide-se em cinco capítulos. No primeiro é feita uma revisão bibliográfica, começando pela contextualização da produção de arroz a nível nacional. Em sequência, aspectos referentes ao bio-óleo são abordados. Entre eles estão suas características, tecnologias de extração dos seus compostos e suas principais aplicações. Ao fim é feita uma introdução a conceitos de criação de novas moléculas para utilização como medicamentos e pesticidas.

No segundo capítulo, é demonstrada a metodologia adotada. Inicia-se pela produção do bio-óleo, passa-se pela análise do mercado de pesticidas realizada e encerra-se com uma explanação sobre a classificação de pesticidas aplicada e o desenvolvimento de classificador de pesticidas nas três classes de uso mais comuns.

Na primeira seção de resultados, o mercado de defensivos no Brasil é detalhado. Busca-se definir a relevância do mesmo, a fim de que se possa compreender suas potencialidades. Além disso, são levantadas questões referentes à pesquisa e desenvolvimento neste segmento e a legislação por trás dele. A seguir são apresentados dados propriamente de mercado, com uma breve regionalização do mesmo. Finalmente, são apresentadas as tendências para o futuro dentro do setor.

A segunda seção de resultados apresenta as observações feitas quanto à utilização do bio-óleo como pesticida. Os resultados obtidos são comparados com as referências que serviram de base para a criação da metodologia aplicada e sustentam a discussão.

No encerramento do trabalho são expostas as conclusões e as linhas de direcionamento para próximos trabalhos.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Cenário nacional e regional da produção de arroz

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2016a) a safra brasileira de arroz para o período 2015/2016 foi de aproximadamente 10,6Mt apresentando uma queda de 15% quando comparada ao período anterior, entretanto, existe a perspectiva de uma retomada, com crescimento de pelo menos 9% para o próximo período.

A Tabela 1 mostra a participação de cada região na produção de arroz, permitindo observar a relevância do Sul do país neste quesito, especialmente o estado do Rio Grande do Sul responsável por aproximadamente 70% do que é colhido.

Tabela 1. Produção recente de arroz e estimativa para o próximo período.

REGIÃO/UF	SAFRA 2014/15	2015/16	2016/17	Média	
	Produção (Mt)	Produção (Mt)	Produção (Mt)	Produção (Mt)	Participação (%)
Norte	0,99	1,02	0,99	1,00	8,7
Nordeste	0,69	0,39	0,43	0,51	4,4
Centro-Oeste	0,84	0,61	0,64	0,69	6,0
Sudeste	0,08	0,05	0,05	0,06	0,5
Sul	9,84	8,53	9,45	9,27	80,4
PR	0,16	0,12	0,15	0,14	1,2
SC	1,06	1,05	1,05	1,05	9,1
RS	8,62	7,36	8,26	8,08	70,0
BRASIL	**12,44**	**10,60**	**11,56**	**11,54**	**100,0**

Fonte: CONAB (2016a).

Antes de chegar ao consumidor final, o arroz em natura passa por diversas operações de beneficiamento como pré-limpeza, secagem, armazenamento, limpeza, descascamento, e além destas, dependendo da sua variedade, pode passar por etapas de brunimento, polimento e seleção, até ser finalmente embalado (SAIDELLES et al., 2012).

Após o descascamento, a massa de casca de arroz obtida é de aproximadamente 20% da massa de arroz bruta (LORENZETT; NEUHAUS; SCHWAB, 2012). Tomando essa base para a safra nacional em 2015/2016 haveria um resíduo de produção de 2,12 Mt em casca de arroz.

Esta casca tem baixa densidade e, portanto, um volume muito grande, o que dificulta o transporte e armazenagem da mesma e a torna financeiramente inviável. Dessa maneira o ideal é que a planta de pirólise rápida esteja próxima a unidade de beneficiamento, o que resultaria na diminuição dos custos com logística (DINIZ, 2005).

Quanto aos custos de produção da cultura do arroz é importante ressaltar que a maior fatia deles está relacionada com a compra de insumos como fertilizantes e defensivos agrícolas. Para a safra de arroz irrigado 2015/2016 no Rio Grande do Sul, aproximadamente 14% dos custos variáveis da produção estavam ligados ao primeiro e quase 10% ao segundo. Quando se divide o custo de produção por operações, os gastos

com adubagem chegam a 14% enquanto que com o controle de espécies invasoras, pragas e moléstias atinge quase 11% (IRGA, 2016).

2.2 Características do bio-óleo

De maneira geral, bio-óleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos, em sua grande maioria oxigenados, e água. Sua coloração geralmente é marrom escura, mas dependendo do tipo de material utilizado e as condições de operação da pirólise, pode ter uma cor marrom avermelhada ou até mesmo verde escura (BRIDGWATER, 2012a). Por terem uma grande concentração de compostos oxigenados, possuem algumas propriedades como alta viscosidade e corrosividade, baixo poder calorífico e são muito instáveis (KIM, 2015). Algumas propriedades típicas de bio-óleos podem ser encontradas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades típicas do bio-óleo.

Propriedade física	Valor típico
Teor de Umidade	25%
pH	2,5
Densidade	1,2
Análise Elementar	
C	56%
H	6%
O	38%
N	0 – 0,1%
Poder Calorífico Superior	17 MJ/kg
Viscosidade (40°C e 25% de umidade)	40 – 10 mPa.s
Teor de sólidos (*biochar*)	0,1%

Fonte: BRIDGWATER (2012a).

2.2.1 O bio-óleo proveniente da casca de arroz

Os líquidos obtidos na pirólise rápida da casca do arroz são similares aos demais, possuem coloração marrom-avermelhada e um odor não muito apreciável (TSAI; LEE; CHANG, 2007). Seu rendimento, os grupos funcionais e suas quantidades vão depender dos parâmetros de operação aplicados, como a taxa de aquecimento e tempo de residência, por isso é difícil encontrar resultados semelhantes na literatura. Por exemplo, TSAI et al. (2007) encontraram indicações da provável presença dos grupos acetona, fenol, ácido carboxílico, aldeído, hidrocarbonetos (alcanos, alcenos e aromáticos) e éter através de análises de FTIR.

Ao caracterizar o bio-óleo por análise composicional detalhada baseada na investigação estrutural da lignina, LU et al. (2012) encontraram 167 compostos orgânicos distribuídos em alcanos, álcoois, fenóis, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, éteres e compostos nitrogenados. O teor de cada grupo dentro da amostra não foi mensurado.

GUO et al. (2011) e ALVAREZ et al. (2014), obtiveram resultados até certo ponto semelhantes. As frações líquidas apresentaram as seguintes concentrações: fenóis (20% e 16%), seguida dos ácidos carboxílicos (18% e 15%), cetonas (17% e 19%), furanos (9% e

NI), éteres (6% e NI), aldeídos (NI e 7%) e, por fim não identificados (22% e 43%), onde NI significa não informado.

Por fim, na planta laboratorial do GIMSCOP/UFRGS, em uma análise do bio-óleo obtido através da pirólise rápida em leito fluidizado com 4,9 e 6,5cm, e temperaturas de operação de 450, 525 e 600°C, foram encontrados resultados diferentes da literatura. Os grupos identificados foram fenol (34-45%), furano (8-18%), cetona (9-14%), aldeído (5-11%), ácido carboxílico (1-8%), álcool (0-2%), ésteres e éter (0-1%), ficando entre 16 e 25% o percentual de compostos não identificados (RAYMUNDO, 2016).

2.2.2 Toxicidade do bio-óleo

Pouco se conhece sobre a toxicidade do bio-óleo. Segundo BRIDGWATER (2012), sua ocorrência está relacionada aos produtos da degradação dos biopolímeros que compõem a biomassa, é muito pequena para humanos e possui ecotoxicidade negligenciável.

Uma pesquisa foi realizada com madeira de abeto como matéria-prima da pirólise e foi convencionada como o bio-óleo padrão, ainda que se saiba que o tipo de material pirolisado influencie na composição e consequentemente na toxicidade do produto. Dessa maneira os resultados obtidos não podem ser estendidos a todas as variedades. Em testes de toxicidade aguda foi classificado como levemente tóxico, tendo apresentado como efeito adverso mais severo irritação e lesão na pele das cobaias. Quanto a mutagenicidade, os testes apresentaram resultados confusos e é necessário um aprofundamento maior antes que se possa afirmar algo de maneira concreta (OASMAA et al., 2012).

Também foram realizados estudos de ecotoxicidade em espécies marinhas (algas e crustáceos) com três variedades de bio-óleo, madeira de pinho, rejeitos de milho e esterco de aves. Os resultados indicaram baixa toxicidade e consideraram o seu risco ao meio ambiente como próximo ao do biodiesel. Além disso, pouco se pode avaliar a respeito de cada substância presente no bio-óleo devido à falta de dados referentes a valores individuais e porque uma fração dos compostos não foi identificada (CAMPISI et al., 2016).

2.3 Métodos de extração e separação dos compostos

Existem algumas tecnologias emergentes para a recuperação dos compostos presentes no bio-óleo. Elas se dividem basicamente em três: (i) extração com solvente, incluindo a extração com fluído supercrítico; (ii) coluna cromatográfica e (iii) destilação (KIM, 2015).

No primeiro, um solvente com grande afinidade com os compostos de interesse é escolhido e adicionado ao bio-óleo para realizar a dissolução daqueles. Entre os solventes utilizados encontram-se a água, álcoois, acetato de etila, tolueno, n-hexano, éteres, acetonas, diclorometano e soluções alcalinas (KIM, 2015). Como são necessárias grandes quantidades do solvente, o processo é economicamente inviável em escala industrial. Por isso a extração com fluido supercrítico, geralmente CO_2, por não ser tóxico, nem inflamável e relativamente barato, tem sido amplamente pesquisada e resultados satisfatórios foram obtidos (FENG; MEIER, 2015; NAIK et al., 2010). Além disso, pode ser feita a baixas temperaturas prevenindo reações indesejáveis no bio-óleo.

No segundo, o mecanismo é baseado na afinidade entre os compostos e o material adsorvente, que geralmente é sílica gel ou alumina. Em termos econômicos o processo seria viável, não fosse seu baixo rendimento (KIM, 2015).

Por fim, em se tratando de destilação várias técnicas podem ser aplicadas. Destilação a pressão atmosférica poderia ser utilizada, não fossem as altas temperaturas envolvidas. Por outro lado, destilação à vácuo opera a baixas temperaturas, mas também tem altos requisitos energéticos. Destilação à vapor seria outra alternativa, mas esbarra no alto investimento inicial exigido. Por fim aparece um tipo de destilação já aplicada na indústria petroquímica, de química fina, farmacêutica e de alimento, a destilação molecular. Este tipo surge como uma excelente alternativa, por sua baixa temperatura de operação, curto tempo de aquecimento e alta eficiência, entretanto seus custos de instalação desaconselham sua aplicação, a menos que o composto de interessa possua um valor agregado alto (KIM, 2015).

2.4 Principais aplicações do bio-óleo

A fração líquida da pirólise pode ser aproveitada de diversas maneiras. As aplicações podem ser divididas em dois grandes grupos. O primeiro como combustível para fornecimento de calor e energia. O segundo grupo está ligado à obtenção de produtos químicos de alto valor agregado e pode ser subdividido em dois. Os de uso direto, aproveitando-se dos grupos funcionais com maior concentração, e os em que se faz necessária a separação dos compostos. No primeiro encontram-se pesticidas e resinas fenólicas, enquanto que no segundo encontram-se substâncias que podem ser utilizadas tanto como intermediários em reações quanto em produtos finais ligados às indústrias de fragrâncias, cosméticos e medicamentos (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004).

2.4.1 Biocombustível

A primeira alternativa que emerge para bio-óleo seria utilizá-lo como combustível. Esta aplicação viria ao encontro às tendências atuais de pesquisa, visto que o mesmo é obtido através de uma fonte renovável, a biomassa, e no caso de uma biomassa de segunda geração que seria subaproveitada, não competindo diretamente com a produção de alimentos (LUZ JR et al., 2009).

Entretanto devido à presença marcante de oxigênio nos compostos o mesmo sofre com problemas de corrosão, instabilidade, imiscibilidade com hidrocarbonetos, como derivados de petróleo, além de possuir um baixo poder calorífico quando comparado a combustíveis tradicionais (MEIER et al., 2013). Por exemplo, quando comparado com a gasolina e o diesel é quase três vezes menor. Já para o álcool a desvantagem diminui, mas ainda assim atinge quase que somente metade do valor do álcool. A Tabela 3 permite uma comparação entre os tipos de combustíveis.

Tabela 3. Poder calorífico superior dos combustíveis convencionais.

COMBUSTÍVEL	Poder Calorífico Superior (MJ/kg)
Gás Natural	52,21
Gasolina	46,52
Diesel	45,56
Etanol	29,84
Carvão	23,96
Bio-óleo	17,00

Fonte: U.S. DEPARTMENT OF ENERGY (2015).

Uma excelente revisão sobre as aplicações do bio-óleo como combustível, tanto para transporte, quanto para a geração de calor e energia foi feita por NO (2014). As aplicações do bio-óleo podem ser feitas tanto em fornalhas e boilers para fornecimento de calor quanto em motores a diesel, do tipo Stirling e turbinas para fornecimento de energia. Tais constatações dão sustentação a hipótese da utilização de energia elétrica gerada através do bio-óleo em pequenas propriedades. Visto que o tempo de retorno do investimento inicial pode se dar a partir do quinto ano com uma TIR de 27,1%, esta fonte seria uma alternativa viável em horários de pico, reduzindo o consumo proveniente da rede comum e por consequência os gastos com energia elétrica (SCHWIEDER, 2012).

Para aplicação como combustível no ramo de transportes é necessária uma etapa de aperfeiçoamento, a fim de que seu poder calorífico seja aumentado (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004). Isto faz com que esta aplicação seja economicamente inviável no momento.

2.4.1.1 Tecnologias de melhoramento das propriedades do bio-óleo

Por este motivo existe intensa pesquisa, especialmente em países da América do Norte, Europa e Ásia, buscando alternativas que melhorem a qualidade dos produtos obtidos para que o mesmo seja viável como combustível. Elas focam especialmente: (i) em aumentar a estabilidade ao longo do tempo, combatendo o envelhecimento do material; (ii) reduzir a acidez, responsável pela corrosão; (iii) reduzir a hidrofilicidade, que impede a mistura do bio-óleo com outros hidrocarbonetos; (iv) não destilabilidade, que prejudica o refino; (v) alto teor de oxigênio (BRIDGWATER, 2012b).

A integração do hidrotratamento com o craqueamento por zeólitas em refinarias é uma alternativa sugerida para remoção de oxigênio. Entretanto possui a desvantagem de ser realizada com altas pressões de operação (até 200 bar), além de esbarrar na dificuldade de fornecimento de hidrogênio e na formação de coque. (HUBER; CORMA, 2007). Recentemente, outros processos vêm sendo estudados como: (i) a produção de hidrogênio e hidrocarbonetos a partir de operações de reforma da fase aquosa, desidratação e hidrogenação (HUBER; DUMESIC, 2006); (ii) craqueamento brando com catalisadores de ZnO, Zn/Al e Mg/Al (FISK et al., 2006); (iii) reforma a vapor da fração hidrossolúvel para obtenção de hidrogênio (CZERNIK et al., 2002; GARCIA et al., 2000; TAKANABE et al., 2004); e (iv) reciclo dos próprios gases de pirólise, uma mistura de N_2, CO, CO_2 e hidrocarbonetos, para fluidizar o leito durante o processo, ao invés do uso de atmosfera inerte de N_2 (MULLEN; BOATENG; GOLDBERG, 2013; PIGHINELLI et al., 2014).

2.4.2 Pesticidas

Neste setor encontra-se possivelmente o mercado mais promissor para utilização do bio-óleo. Muitos estudos indicam um aproveitamento dos produtos diretamente, sem a necessidade de um pré-tratamento ou purificação.

A utilização de bio-óleo obtido através do processo de pirólise rápida como pesticidas vem sendo foco de várias pesquisas há mais de 10 anos. Estudos utilizando restos de plantas como matéria-prima do bio-óleo indicam que uma possível fonte de pesticidas pode ser obtida através das reações que ocorrem entre as principais estruturas que constituem a biomassa, celulose, hemicelulose e lignina, durante o processo. É importante destacar que diversos grupos de pestes como insetos, fungos e bactérias foram alvos destes estudos.

Rejeitos da indústria de celulose foram utilizados para produção de bio-óleo e testados contra fungos, sendo efetivos ao proteger plantas desse tipo de praga. Entre as substâncias encontradas na fração de bio-óleo estavam vários fenóis, entre eles o catecol, o guaiacol e o 4-etil-2-metóxifenol também presentes no bio-óleo da casca de arroz. (MOURANT et al., 2005). Resultados semelhantes foram encontrados com diferentes rejeitos de madeira (KIM et al., 2012; MEIER et al., 2008; MOHAN et al., 2008; NAKAI et al., 2007).

Restos de colheita de brócolis, mostarda e repolho foram convertidos termoquimicamente por pirólise rápida e o bio-óleo obtido foi testado contra uma espécie de besouro, o besouro da batata do Colorado (BBC), praga muito comum nos Estados Unidos e alvo de vários estudos relacionados a novos pesticidas. Os resultados foram significativos e indicaram que alguns ácidos graxos identificados no bio-óleo, como ácido hexadecanoico, presente também no bio-óleo proveniente da casca do arroz pode ser o responsável pelo efeito inseticida (TOBERGTE; CURTIS, 2013).

Resíduos de produção de tomate também foram testados como matéria-prima e o bio-óleo obtido apresentou atividade inseticida, ainda que os compostos que estariam diretamente envolvidos não tenham sido identificados (CÁCERES et al., 2015). O percentual de mortalidade da praga alvo ficou entre 5 e 80%, dependendo da fração de bio-óleo utilizada.

O bio-óleo produzido pela pirólise rápida das folhas de fumo também apresentou potencial aplicação como pesticida, mais precisamente como inseticida, fungicida e bactericida. Ensaios realizados com o BBC, 4 espécies de bactéria e 11 de fungos foram positivos para o primeiro, para 2 espécies do segundo grupo e uma do terceiro (BOOKER et al., 2010). Os tempos de exposição foram fatores determinantes na taxa de mortalidade. Em soluções contendo 50 e 100% de bio-óleo em base mássica a taxa de mortalidade ficou entre 50 e 100%. Além disso, foi detectado que a nicotina potencializa o efeito pesticida.

Tal estudo também foi feito utilizando grãos de café como matéria-prima da pirólise e foi verificada ação contra 2 fungos e o BBC. Para este último o tempo de exposição variou entre 24 e 48 horas e as taxas de mortalidade ficaram entre 0 e 70% para uma fração contendo 10% de bio-óleo e entre 40 e 100% para uma fração contendo 50%. Acredita-se que essa resposta não se deva somente aos componentes fenólicos encontrados, mas pela mistura de todos os compostos presentes. Além disso, o fato do bio-óleo não ser

efetivo contra todas as pragas testadas demonstra que o mesmo possui certa seletividade, uma característica importante deste tipo de produto (BEDMUTHA et al., 2011).

Finalmente, foram feitos estudos de bioatividade com os compostos obtidos através da pirólise rápida da casca de arroz. Dentre 81 compostos examinados individualmente, 13 foram identificados com potencial bioatividade, entre eles a vanilina e o eugenol, sendo que o último, juntamente com o álcool salicílico e o 4-hidróxibenzoato, figurou entre os três compostos identificados que possuíam algum papel como intermediários em mecanismos naturais de defesa de plantas (YANG et al., 2015).

2.4.3 Resinas fenólicas

Devido ao grande teor de fenóis pode-se considerar a utilização do bio-óleo para obtenção de resinas fenólicas. Existem vários trabalhos neste sentido e alguns deles aparecem como uma alternativa econômica e ecológica as resinas comerciais que existem atualmente.

No trabalho de SUKHBAATAR et al. (2009), uma fração de bio-óleo foi separada com água e posteriormente colocada em reação com formaldeído a fim de que fossem obtidas resinas fenol-formaldeído com três teores diferentes (30, 40 e 50%) da parte fenólica, representada no caso pelo bio-óleo. Testes indicaram que com a incorporação de 30% as propriedades ligantes foram idênticas as das resinas convencionais. Para 40%, foram um pouco piores. Já para o teor maior, 50%, a ligação entre os corpos de testes foi insuficiente, não apresentando boas propriedades ligantes.

Bio-óleo de Pinus foi utilizado como parte de uma resina polimérica de difenilmetano diisocianato (pMDI) de duas maneiras. Com e sem adição de acetona a mistura, que foi utilizada a fim de diminuir a viscosidade e melhorar o espalhamento da resina. Nestes testes foi percebido que resinas com um teor de bio-óleo de no máximo 25% apresentavam propriedades ligantes equivalentes as comerciais, mas conforme o teor aumentava havia um decaimento nessa propriedade (SHI; STEELE, 2011).

Resinas naturais foram formuladas utilizando bio-óleo, sem nenhum tipo de pré-tratamento, de espécies de árvores canadenses que substituíram parcialmente fenóis comerciais em teores de 25, 50 e 75%. Os testes nas amostras com teor de 50% apresentaram reatividades, estabilidade térmica e ao tempo, além de resistência a tração muito boas, podendo-se dizer que suas performances foram iguais ou até superiores a resinas convencionais (CHAOUCH et al., 2014).

2.5 Desenvolvimento de moléculas e classificação de pesticidas

No desenvolvimento de novos medicamentos, algumas propriedades moleculares de compostos químicos são observadas para prever se os mesmos terão uma resposta positiva a biodisponibilidade oral e a permeabilidade celular, interagindo ativamente com o organismo alvo. Entre estas propriedades estão a massa molecular (MM), o coeficiente de partição octanol/água (hidrofobicidade - logP) e o número de doadores e receptores de ligações de hidrogênio (DLH e RLH). De maneira geral quanto maior o valor destas propriedades, mais prejudicada fica a permeabilidade do composto na célula. (LIPINSKI et al., 1997).

A Regra de Cinco de Lipinski (R5L) estabelece limites superiores para as propriedades citadas e é amplamente difundida e bem aceita na comunidade científica, apesar de aproximadamente 16% das drogas, entre as mais de 2000 testadas, não enquadrarem-se em todos os seus critérios (LIPINSKI et al., 1997).

A partir de LIPINSKI et al. (1997), alguns pesquisadores identificaram similaridades entre pesticidas e medicamentos, e em como eram sintetizados e se questionaram se seria possível definir uma regra similar, mas neste caso para pesticidas. O que eles encontraram foi que boa parte destes enquadrava-se no que foi proposto por LIPINSKI et al. (1997) e que pequenas derivações da regra podiam ser aplicadas com sucesso (DELANEY et al., 2006). As regras de cada um dos pesquisadores podem ser mais bem observadas na Tabela 4.

TICE (2001) aproveitou o que foi proposto por Lipinski e fez adaptações para obter parâmetros de classificação testando 136 herbicidas e 243 inseticidas. Além de modificar os limites das quatro propriedades utilizadas por Lipinski, adicionou uma propriedade estereoquímica da molécula, o número de ligações rotáveis (LR), como mais um descritor, visto que ela está relacionada com a força de interação molécula-alvo. Quanto maior o seu valor, pior é a interação devido à dificuldade em manter a molécula ligada ao receptor (VEBER et al., 2002).

Já HAO et al. (2011) acrescentaram o número de ligações aromáticas (LAr) aos descritores moleculares discutidos por TICE (2001) para encontrar características ótimas em 788 pesticidas comerciais, divididos entre 341 herbicidas, 182 fungicidas e 265 inseticidas. O novo descritor foi adicionado devido a sua relação com a foto estabilidade da molécula (RITCHIE; MACDONALD, 2009). A base de dados utilizada era muito extensa e contemplava defensivos agrícolas de diferentes décadas. Com isso pode perceber que a melhora nos ingredientes ativos ao longo dos anos pode estar ligada ao leve incremento nos valores das propriedades avaliadas.

Tabela 4. Resumo dos filtros de medicamentos e pesticidas.

REGRA	**Lipinski**	**Tice**		**Hao**
CLASSE	**Medicamentos**	**Herbicidas**	**Inseticidas**	**Pesticidas**
MM	≤ 500	150 – 500	150 – 500	≤ 435
LogP	≤ 5	≤ 3,5	≤ 2	≤ 6
RLH	≤ 10	2 – 12	1 – 8	≤ 6
DLH	≤ 5	≤ 3	≤ 2	≤ 2
LR	-	< 12	< 12	≤ 9
LAr	-	-	-	≤ 17

Fonte: AVRAM et al., (2014).

AVRAM et al. (2014) criaram uma métrica de classificação dos pesticidas entre as três classes principais, no caso herbicidas, inseticidas e fungicidas. Valendo-se do que foi proposto por HAO et al. (2011), alterando apenas a última propriedade para o número de anéis aromáticos da molécula (AAr), definiu funções alvo que representassem a distribuição estatística de cada uma das 6 propriedades entre 1685 pesticidas comerciais, distribuídos entre as 3 classes. Com isso obteve-se um índice variando de 0 (pouco provável) a 1 (provável) que quantificava a potencialidade de compostos químicos serem um ingrediente ativo com função pesticida.

A fim de testar o próprio trabalho, aplicou sua metodologia em uma base de dados de patentes de pesticidas (AGROSar), excluindo os comerciais, e obteve bons resultados, entretanto com algumas ressalvas. Metade dos herbicidas testados recebeu pontuação maior que 0,72 para sua classe. Já para os inseticidas, mais da metade teve uma pontuação superior a 0,57. Finalmente, para os fungicidas, mais da metade superou a pontuação de 0,60. Entretanto ao analisar seu método através de curvas de performance, apenas a classificação dos herbicidas pareceu realmente válida. Entretanto é importante ressaltar que tais métricas devem ser vistas apenas como um caminho inicial a seguir, a fim de priorizar certos compostos em detrimento a outros quando da elaboração de novos ingredientes ativos.

3 Materiais e métodos

3.1 Produção do bio-óleo

A unidade laboratorial desenvolvida no GIMSCOP/UFRGS (RAYMUNDO, 2016) possui as etapas de alimentação (ALIM), reação (RAR), separação de carvão (CIC) e condensação de líquidos (COND e PREC). Além disso, existe uma unidade de refrigeração (URF) responsável por prover frio para a etapa de condensação. Estes itens podem ser visualizados na Figura 1.

O sistema de injeção de N_2 tem como funções manter a atmosfera livre de oxigênio, arrastar os vapores da pirólise e fluidizar o leito. A vazão de alimentação é contínua e determinada por um dosador. O reator de leito fluidizado possui sensores de temperatura e pressão associados, que permitem o controle das condições de operação. O aquecimento é feito com um soprador e GLP. A coleta do produto sólido é feita através de ciclones. Em seguida o conjunto de condensação resfria e condensa o bio-óleo.

Os pontos de operação escolhidos foram de 450, 525 e 600°C, sendo os demais parâmetros fixados. Os comprimentos de leito foram de 4,9 e 6,5 cm.

A composição foi determinada por Cromatografia Gasosa com Espectrômetro de Massas (GC-MS) e os compostos de estudo foram escolhidos por critérios de rendimento.

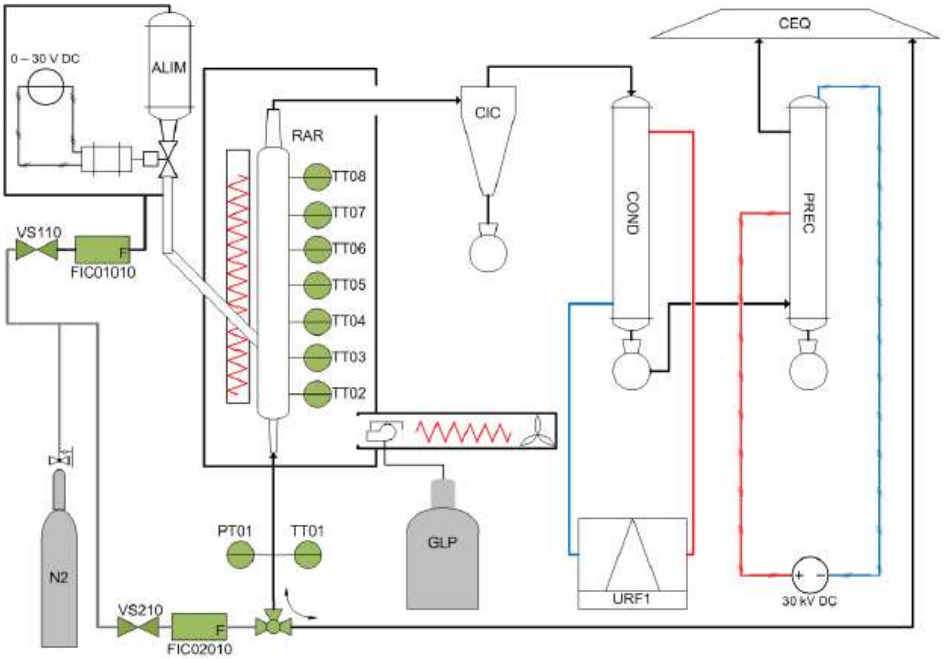


Figura 1. Fluxograma de processo do equipamento de pirólise rápida laboratorial.
Fonte: RAYMUNDO (2016).

3.2 Análise do mercado nacional de defensivos agrícolas

A entrada de um novo produto no mercado sempre requer cuidados quanto à relevância e ao espaço que o mesmo pode ocupar. Por esse motivo fez-se um detalhamento do mercado de defensivos agrícolas no país.

Foram compilados dados do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal (SINDIVEG) que são repassados por lei ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais (IBAMA). Também foram utilizados dados de outras agências

governamentais, como a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) e do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), além de estudos realizados por consultorias privadas.

3.3 Potencialidade dos compostos como pesticidas

Conhecendo-se os principais componentes do bio-óleo foi realizada uma pesquisa individual para cada um deles, na tentativa de encontrar possíveis ingredientes ativos entre eles. Entre as bases de dados consultadas estão:

(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; HILL; ORME S., 2016).

3.3.1 Descritores Moleculares

Os descritores moleculares utilizados são a massa molar (MM), coeficiente de partição octanol-água, conhecido como hidrofobicidade (LogP), o número de átomos receptores de doadores de ligações de hidrogênio (RLH e DLH), o número de ligações não impedidas estericamente de rotacionar (LR), o número de anéis e ligações aromáticas (AAr e LAr). Todas estas propriedades estão relacionadas com mecanismos de entrada e saída de moléculas pela membrana das células dos organismos envolvidos no ataque as plantas.

O LogP representa o logaritmo do coeficiente de partição entre a mistura de dois solventes em equilíbrio, sendo um apolar e outro polar (no caso, 1-octanol e água) (TANO, 1996). É basicamente uma medida de razão da solubilidade de determinada substância entre os dois mostrada na Equação 1.

$$LogP = Log\frac{Concentração_{1-octanol}}{Concentração_{água}} \quad (1)$$

Esta propriedade é uma boa indicadora da bioacumulação de um pesticida nas células e é calculada por um algoritmo computacional inerente a cada ferramenta utilizada. Por isso é possível que haja resultados diferentes para ela, dependendo de como o algoritmo foi implementado (TANO, 1996).

A exceção do LogP as demais propriedades estão relacionadas a conceitos mais básicos de química, principalmente orgânica, e podem ser obtidas através da própria observação da estrutura da molécula. De maneira prática o RLH e o DLH são calculados pelo número de átomos de N, O e F na molécula e pelo número de LH, respectivamente. O LR é definido pelo número de ligações simples fora de anéis aromáticos, que não

estejam ligadas a um átomo de H. Já o LAr refere-se ao número de ligações duplas compreendidas no anel aromático.

Entretanto com a intenção de otimizar a obtenção dos dados todas estas propriedades foram calculadas através de ferramentas computacionais:

(i) Software Instant JChem 16.9.12.0, da Chemaxxon;

(ii) A ferramenta online Chemmine (BACKMAN; CAO; GIRKE, 2011) e seus recursos como o ChemmineR e o Open Babel (O'BOYLE et al., 2011).

Para a quantificação de AVRAM et al. (2014) nas três classes de pesticidas, no caso, fungicidas, herbicidas e inseticidas, foi utilizado um aplicativo em Java previamente implementado por AVRAM et al. (2014) e disponibilizado juntamente ao artigo.

3.3.2 Classificador do tipo Floresta Randômica (CFR)

Um classificador do tipo Floresta Randômica foi desenvolvido para contrapor os resultados obtidos pela metodologia de AVRAM et al. (2014). O objetivo foi identificar cada um dos principais componentes do bio-óleo dentro das mesmas três classes avaliadas anteriormente.

Para isso, inicialmente, foi compilada uma base de dados de entrada consistindo das mesmas seis propriedades avaliadas por AVRAM et al. (2014) para 242 fungicidas, 346 herbicidas e 360 inseticidas, totalizando 946 exemplares. Para implementar o classificador a ferramenta *Random Forest Classifier* do pacote SciKit-Learn para Python foi utilizada.

A metodologia de florestas randômicas consiste em um conjunto de Árvores de Decisão que permite encontrar a melhor inter-relação entre as variáveis em cada categoria de forma a obter um modelo de classificação. O algoritmo de classificação é hierárquico e binário, e uma rápida explicação visual para o mesmo pode ser vista na Figura 2. Em uma floresta randômica cada árvore do conjunto é calibrada de maneira individual, e posteriormente a classificação de uma amostra é computada pelo voto de todas as árvores do conjunto, mais especificamente pela média das probabilidades calculadas por cada árvore da amostra pertencer a uma das classes alvo. (PEDREGOSA; VAROQUAUX, 2011).

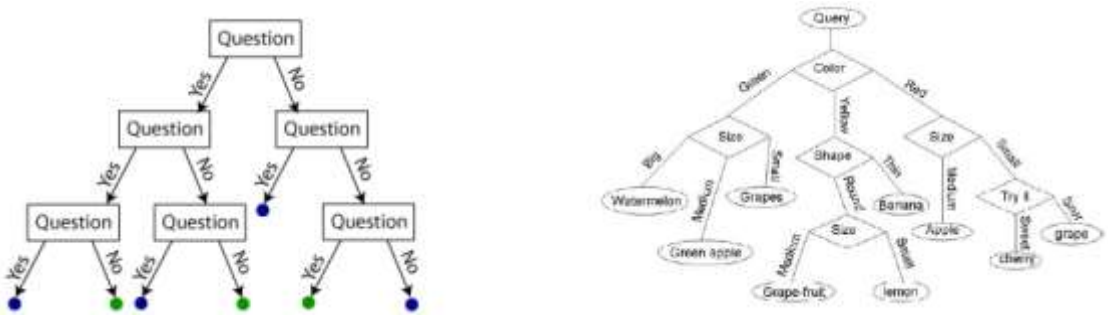


Figura 2. Exemplos de algoritmo de classificação da metodologia de árvores de decisão.

Em cada nó a melhor variável de separação é escolhida através da resolução de um problema de mínimos quadrados (CHEHREH CHELGANI; MATIN; HOWER, 2016) onde a função objetivo visa a purificação dos novos subconjuntos criados pela separação. A árvore é gerada de um ponto inicial, chamado raiz, até que chegue às terminações finais,

as folhas, percorrendo um caminho que resulte na melhor separação possível dos dados de entrada. O erro associado tende a um valor limite com o aumento do número de árvores (BREIMAN, 2001).

Na floresta randômica, cada árvore no conjunto é calibrada a partir de um subconjunto randômico contendo em média dois terços das amostras totais de entrada. Este procedimento é denominado empacotamento (do inglês, *bagging*), onde, dado um conjunto total de calibração D de tamanho n, m novos conjuntos de calibração de tamanho 2n/3 são construídos retirando amostras de D aleatoriamente e com reposição. Este procedimento garante um nivel de aleatoriedade dentro da floresta, deixando o algoritmo mais robusto contra *overfitting*. As amostras não selecionadas para o subconjunto particular de calibração de cada árvore são denominadas OOB (do inglês, *Out Of Bag*) e servem como teste interno dos modelos de classificação (BREIMAN, 2001). Uma vez calibradas todas as árvores na floresta, as amostras OOB são aplicadas em todas as árvores que não as utilizaram durante o procedimento de calibração. A taxa média de correta classificação de todas as amostras OOB é um bom indicativo do potencial de classificação da Floresta.

A Figura 3 representa uma esquematização do procedimento de calibração de uma floresta randômica (A) e o posterior teste de amostras da mesma (B).

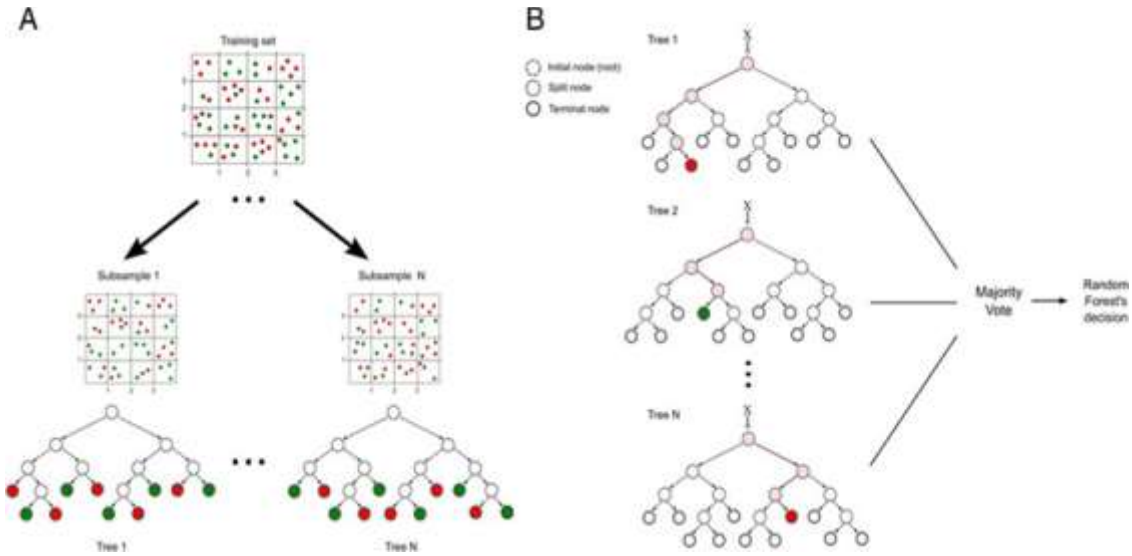


Figura 3. Procedimento de calibração de uma floresta randômica (A) e o posterior teste de amostras da mesma (B).

O número de árvores na floresta foi definido em 5000 e a capacidade de classificação correta do modelo foi analisada por validação cruzada do tipo LOO (do inglês, *Leave One Out*). Isto significa que a cada iteração uma amostra foi removida do conjunto total de dados para servir como teste ao modelo criado com todas as demais amostras. Assim, o algoritmo foi rodado 946 vezes, sempre retirando uma amostra diferente para teste.

Uma vez que o algoritmo de Floresta Randômica esteja calibrado corretamente, os constituintes do bio-óleo de casca de arroz descritos anteriormente serão testados pelo mesmo. O intuito dessa classificação é, assim como nos demais trabalhos citados, criar uma ligação entre os compostos presentes no bio-óleo e uma possível aplicação deles como uma das três principais classes de defensivos agrícolas.

4 Resultados I: O mercado nacional de defensivos agrícolas

A produção de defensivos agrícolas é um dos ramos da indústria com maior atratividade, já que o mercado interno do país pode oferecer uma base competitiva para novos investimentos, visto a participação do segmento no mercado mundial (BAIN & COMPANY; GAS ENERGY, 2014).

4.1 Relevância e potencialidade no contexto brasileiro

Um estudo realizado para o BNDES pelo consórcio firmado entre a Bain & Company e a Gas Energy, identificou 66 segmentos, excluindo os ramos de fertilizantes, polímeros e farmacêuticos, com o objetivo de apontar o potencial de diversificação da indústria química brasileira. Destes 66, 21 foram classificados como de foco primário por dois motivos: (i) terem maior valor agregado médio que os demais e (ii) por terem um crescimento superior a 10% ao ano entre 2008 e 2012. A Tabela 5 apresenta alguns resultados deste estudo, onde é possível estabelecer comparações entre os segmentos.

Tabela 5. Competitividade dos setores de foco primário.

SEGMENTO	Mercado Brasil (US$ Bi)	Quota Global (%)	Crescimento Global 07-12 (%)	Crescimento Brasil 07-12 (%)	Preço unitário (US$/kg)
Cosméticos	41,8	9,7	4,1	12,4	5,40
Defensivos	9,7	20,5	7,6	16,1	11,30
Aditivos alimentícios p/ animais	1,10	10,0	3,7	10,1	2,50
Derivados butadieno e isopreno	1,95	5,7	1,1	3,2	2,50
Aromas, sabores e fragrâncias	1,20	5,1	3,3	6,5	5,20
Químicos para E&P	0,71	3,6	11,2	24,6	1,70
Tensoativos	1,54	5,7	3,0	6,9	3,00
Derivados (aromáticos)	2,52	1,6	3,8	5,2	1,20
Poliuretanos	1,50	3,5	1,6	5,8	2,70
Derivados (celulose)	0,33	1,3	6,3	1,1	3,50
Lubrificantes	4,5	3,5	1,0	2,6	2,40
Aditivos alimentícios p/ humanos	0,65	3,0	3,8	4,1	2,80
Oleoquímicos	0,66	2,8	8,1	23,2	1,70
Fibra de carbono	0,10	9,4	7,9	107,4	24,40
Quím. beneficiamento minérios	0,19	4,1	2,3	7,6	2,20
Químicos p/ couro	0,38	8,1	2,8	3,7	1,70
Derivados de silício	0,42	3,0	3,7	5,2	2,50
Químicos p/ concreto	0,17	1,7	3,7	5,0	1,10
Poliamidas especiais	1,28	1,7	1,9	-5,2	3,40
Poliésteres de alta tenacidade	0,13	2,1	4,5	-3,0	2,00

Fonte: (BAIN & COMPANY; GAS ENERGY, 2014).

Ao comparar os diversos segmentos é possível destacar vários aspectos, a começar pela movimentação de aproximadamente US$ 9,7 bi do mercado brasileiro de pesticidas

e seu impacto no mercado global, com uma participação de 20,5% dos valores envolvidos no ano de 2012. Além disso, quando comparado diretamente com outros setores, percebe-se que o segmento de defensivos fica atrás somente do segmento de cosméticos em termos de valores absolutos, além de ser o de maior participação brasileira no mercado mundial, no qual ocupa uma posição de liderança.

Existem alguns fatores que ajudam a explicar porque os agroquímicos têm grande relevância na agricultura e indústria química do Brasil. O fato do país ser uma potência agrícola, sendo o agronegócio responsável por 22% do PIB nacional e por ter uma extensão de área plantada correspondente a 5% da área mundial, é o principal deles (BAIN & COMPANY; GAS ENERGY, 2013).

O segundo é porque o Brasil é um dos campeões em volume de defensivos agrícolas utilizado por área plantada, sendo que em algumas culturas, como a soja, utiliza de 2 a 3 vezes mais do que a média global. Tal dado pode ser recebido com certa apreensão, mas vale destacar que quando analisado em termos de produtividade o país é surpreendentemente mais eficiente quando comparado com potências como França e Japão. Estes, mesmo tendo uma conhecida preocupação com o uso desses insumos em suas lavouras, utilizam seis e dez vezes mais agrotóxicos por quantidade de produto colhido, respectivamente (BAIN & COMPANY; GAS ENERGY, 2013).

Também cabe ressaltar outros aspectos interessantes que ajudam a entender a importância e atratividade do setor na indústria química brasileira. Primeiramente está o alto valor agregado dos defensivos que é de US$ 11,30/kg, sendo superado apenas pelo segmento de produção de fibra de carbono. Depois, a expansão do mercado que foi de 16,1% entre 2007 e 2012 contra 7,6% da indústria mundial (BAIN & COMPANY; GAS ENERGY, 2013).

4.2 Pesquisa & Desenvolvimento e legislação

A entrada de um novo produto no mercado passa por três etapas: pesquisa, desenvolvimento e registro com as autoridades reguladoras (BNDES, 2012).

A primeira etapa possui linhas de ação distintas como pesquisas de novas moléculas, aperfeiçoamento de moléculas existentes, busca por produtos naturais com ação pesticida e projetos mais detalhados visando à atuação sobre uma associação bioquímica específica de uma praga (HARTNELL, 1996). Atualmente, serve-se de tecnologia baseada em combinatória e na análise de produtos com computadores com alta capacidade de processamento. Nesta fase, avalia-se a atividade biológica do ingrediente ativo (IA) no organismo alvo e se esta for considerada promissora, avança-se a etapa de desenvolvimento.

Na segunda etapa, após liberação do órgão regulador acontece a produção em escala piloto e os diversos testes de campo a fim de que sejam investigados os efeitos biológicos do novo produto. Estes estudos, juntamente com as observações constatadas na fase de pesquisa servem de base para elaboração de um relatório completo submetido à análise das agências reguladoras para a obtenção do registro final de produção comercialização, a última etapa do processo (BNDES, 2012).

No Brasil o sistema é regido pela Lei 7.802/89, posteriormente regulamentada pelo Decreto 4.074/2002. Está lei define regras para as atividades de pesquisa

experimentação, produção, transporte, armazenagem, comercialização, uso, importação, exportação, registro, controle, inspeção e destino final de seus resíduos e embalagens. Além disso, como complementação, o decreto de 2002 definiu as autoridades responsáveis pela concessão dos registros em todo território nacional. Estas estão divididas entre três ministérios:

(i) o da Saúde, através da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária;

(ii) o do Meio Ambiente, através do IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais;

(iii) e, o da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

O primeiro trata das questões toxicológicas do produto, enquanto o segundo pelos quesitos de segurança ambiental. Finalmente, o terceiro avalia a efetividade agrícola do produto e é responsável em conceder o registro final com a concordância dos outros órgãos. É importante ressaltar que o registro é concedido sem prazo de validade, entretanto as companhias produtoras são responsáveis pelo monitoramento dos mesmos, estando inclusive sujeitas a terem que realizar novos testes ou até mesmo retirarem o produto de circulação se novos perigos relacionados a ele forem detectados.

Ao mesmo tempo em que estas barreiras impostas pelas leis fornecem uma maior segurança a aspectos relacionados à saúde e ao meio ambiente, também restringem os investimentos no setor. Atualmente o tempo médio necessário para a obtenção de um novo registro chega a ser de cinco anos. Além disso, existe uma tendência a desaceleração de pesquisas relacionadas com o desenvolvimento de novas moléculas, já que os custos em P&D têm se elevado (BNDES, 2012). Isto é explicado pela combinação entre um ambiente regulatório cada vez mais restritivo, exigindo avaliações toxicológicas e ambientais cada vez mais minuciosas, e pelo fato dos ingredientes ativos (IA) mais simples já terem sido descobertos (HARTNELL, 1996).

Ademais, mesmo após superar tais entraves, existem os desafios do próprio processo de síntese que é muitas vezes complexo. Este consiste em reações sucessivas, a exemplo, aminação, nitração, cloração, fosgenação, entre outras, e de operações unitárias como cristalização, filtração e destilação. A todas estas variáveis adicionam-se a correta sequência das mesmas, o uso de catalisadores e o controle das condições de operação requeridas por cada produto (BAIN & COMPANY; GAS ENERGY, 2013).

4.3 Dados de comercialização

Conforme abordado anteriormente, um dos órgãos responsáveis pela regulação do mercado de pesticidas no Brasil é o IBAMA (BRASIL, 2002). Entre as suas atribuições, está a consolidação dos dados de vendas recebidos das empresas produtoras, geralmente através do sindicato da categoria, o SINDIVEG. Com isso disponibiliza, anualmente, desde 2009, as estatísticas de comercialização do setor. As mesmas referem-se apenas aos produtos formulados, que nada mais são que a mistura do produto técnico de alta pureza contendo o ingrediente ativo com outros componentes, conhecidos como adjuvantes, que dão as características de aplicação desejáveis ao produto formulado. Pode-se elencar neste caso, solventes e surfactantes, que facilitam a diluição e dispersão do ingrediente ativo, além de molhantes para melhorar aderência às folhas (BAIN & COMPANY; GAS ENERGY, 2013).

Os defensivos agrícolas podem ser diferenciados, principalmente, pelo seu ingrediente ativo. Este é o composto mais importante no produto formulado, responsável pelo princípio de ação. Ele indica o tipo de peste combatida e a interação, não só com ela, mas também com todos os organismos que de alguma forma entram em contato com ele. A Tabela 6 traz os dez ingredientes ativos mais comercializados no Brasil em 2014.

Tabela 6. Ingredientes ativos mais vendidos no Brasil no ano de 2014.

RANKING	Ingrediente Ativo	Vendas (t)	Classe de uso
1º	Glifosato e seus sais	194.877,84	Herbicida
2º	2,4-D	36.513,55	Herbicida
3º	Acefato	26.190,52	Inseticida
4º	Óleo mineral	25.632,86	Inseticida
5º	Clorpirifós	16.452,77	Inseticida
6º	Óleo vegetal	16.126,71	Inseticida
7º	Atrazina	13.911,37	Herbicida
8º	Mancozebe	12.273,86	Fungicida
9º	Metomil	9.801,11	Inseticida, Acaricida
10º	Diurom	8.579,52	Herbicida

Fonte: IBAMA (2016).

4.3.1 Comercialização por classe ambiental e classe de Uso

De maneira geral os pesticidas podem ser divididos de duas maneiras: por classe ambiental e por classe de uso. Esta está diretamente ligada ao tipo de ser vivo alvo do ingrediente ativo, sendo que alguns produtos podem atuar contra mais de um tipo de praga. (IBAMA, 2012) As principais classes são os herbicidas, inseticidas e fungicidas, responsáveis por mais de 80% das vendas em território nacional. A Tabela 7 mostra participação de mercado dividida por classe para o ano de 2014.

Tabela 7. Participação de mercado por classe de uso no ano de 2014.

CLASSE DE USO	Quantidade (t)	Participação (%)
Herbicida	294.915,53	57,99
Inseticida	62.573,18	12,30
Fungicida	53.993,60	10,62
Inseticida, Acaricida	38.222,23	7,52
Adjuvante	20.279,13	3,99
Acaricida, Fungicida	7.339,04	1,44
Adjuvante, Acaricida, Inseticida	5.908,49	1,16
Acaricida	5.207,42	1,02
Inseticida, Cupinicida	4.485,15	0,88
Espalhante	4.023,34	0,79
Outros	11.609,74	2,28
TOTAL	**508.556,84**	**100,00**

Fonte: IBAMA (2016).

Já aquela, está relacionada com o grau de periculosidade, determinado após análise das propriedades físico-químicas e da toxicidade do produto formulado em diversos seres

vivos. Acúmulo nos tecidos, tempo de persistência no meio ambiente, capacidade de deslocamento, possibilidade de mutações, câncer e possíveis alterações na reprodução de aves e mamíferos são algumas das características consideradas na análise. Com isso, são estabelecidas 19 características individuais que definem em qual das quatro classes a formulação se enquadra. No Brasil aproximadamente 93% dos ingredientes ativos utilizados se enquadram nas categorias II e III, produtos muitos perigosos e perigosos, respectivamente. A Tabela 8 exibe as classes ambientais e as vendas nacionais distribuídas entre elas em 2014.

Tabela 8. Classes ambientais dos defensivos agrícolas.

CLASSE	Definição	Quantidade (t)	Participação (%)
Classe I	Altamente Perigoso	4.795,24	0,94%
Classe II	Muito Perigoso	165.024,54	32,45%
Classe III	Perigoso	307.507,57	60,47%
Classe IV	Pouco Perigoso	31.229,49	6,14%
TOTAL		**508.556,84**	**100%**

Fonte: IBAMA (2016).

4.3.2 Comercialização nas Unidades da Federação

Finalmente, é possível distribuir a utilização de pesticidas entre as regiões e seus respectivos Estados. Facilmente é possível perceber uma maior utilização de defensivos nos estados reconhecidos como principais produtores agrícolas do país, Mato Grosso, Rio Grande do Sul, Paraná e São Paulo. Sendo os três primeiros responsáveis por mais da metade da produção de grãos, enquanto o último por mais de 50% da cana-de-açúcar (CONAB, 2016b, 2016c).

Tabela 9. Vendas de defensivos agrícolas por região e estado no ano de 2014.

REGIÃO/UF	Quantidade (t)	Participação (%)
Norte	17.442,10	3,4
Centro-Oeste	166.181,79	32,7
GO	44.855,57	8,8
MS	29.262,38	5,8
MT	91.290,46	18,0
Nordeste	50.197,72	9,9
BA	28.320,77	5,6
Sudeste	110.818,41	21,8
MG	33.460,32	6,6
SP	73.123,38	14,4
Sul	127.000,60	25,0
PR	57.856,89	11,4
RS	58.355,53	11,5
SC	10.788,18	2,1
Sem definição	36.916,22	7,3
BRASIL	**508.556,84**	**100,0**

Fonte: IBAMA (2016).

4.4 Balança comercial

Apesar da liderança no mercado global, o volume de importações do setor ainda é alto. A balança comercial de 2012 fechou negativa, com as importações superando largamente as exportações. O déficit estimado foi de 4,9 US$ bi, conforme a Figura 4. Tal dado revela que a produção interna ainda está muito aquém da demanda nacional, demonstrando que o mercado de defensivos agrícolas está aberto e pode ser mais explorado.

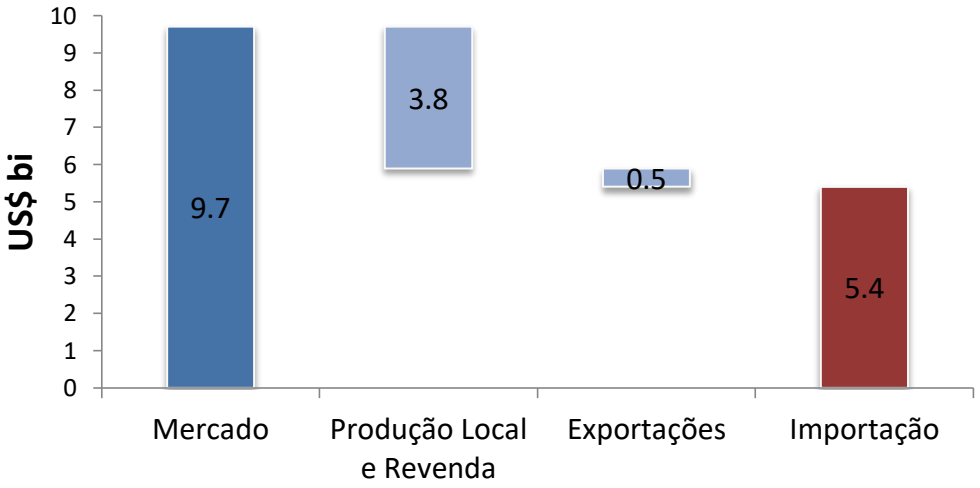


Figura 4. Balança comercial de defensivos agrícolas no ano de 2012.
Fonte: BAIN & COMPANY; GAS ENERGY (2013).

Vale a pena também analisar a produção interna de defensivos agrícolas, mostrada na Figura 5 através da sua variação acumulada entre os meses de julho de 2005 e 2016. Pode-se perceber que existe uma oscilação frequente na quantidade de agrotóxicos produzida, com períodos de alta (picos máximos) e baixa (picos mínimos) a cada um ano e meio, aproximadamente, o que pode ser explicado pelas oscilações naturais da economia e a rotação de diferentes culturas. Já analisando o período a partir de julho de 2013, vê se um encolhimento na manufatura até julho de 2015, o que pode ser explicado pela crise enfrentada pelo país, depois disso uma leve retomada até o mês de julho de 2016.

Figura 5. Variação acumulada da produção de defensivos agrícolas entre 2005 e 2016.
Fonte: BRADESCO (2016).

4.5 Tendências para 2030

A tendência para os próximos 15 anos, apesar dos obstáculos existentes, em especial na regulação, é de crescimento deste mercado sustentada por dois fatores chave:

(i) Necessidade de maior produção agrícola, devido ao crescimento da população mundial;

(ii) Crescente preocupação com aspectos ambientais, impulsionando a busca por novos produtos;

Sendo que a última não se relaciona somente ao desenvolvimento de novas moléculas, mas também com a integração com soluções alternativas como mudanças em moléculas existentes, defensivos naturais e plantas geneticamente modificadas.

Considerando todas as premissas abordadas existe uma previsão animadora para 2030. Conforme exibido na Tabela 10, investimentos entre US$ 1,7 e 5,3 bi poderiam resultar em impactos significativos na balança comercial, entre US$ 7 e 18 bi, e no PIB, entre US$ 3,6 e 8,2 bi. Além disso, pelo aspecto social poderia gerar até mais de 10 mil empregos. Tais valores são ótimos, especialmente se comparados com a previsão para os derivados petroquímicos, onde investimentos até mais de 10 vezes maiores não teriam um impacto tão bom na balança comercial e no PIB e não chegariam a gerar muito mais que 4 mil empregos.

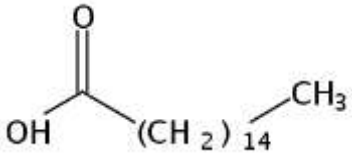
Tabela 10. Previsões dos cinco principais segmentos de foco primário para 2030.

SEGMENTO	Investimentos 2015-30 (US$ bi)	Impacto na balança (US$ bi)	Impacto no PIB (US$ bi)	Empregos Gerados (mil empregos)
Defensivos	1,7 - 5,3	7 - 18	3,6 - 8,2	4,6 - 10,4
Derivados de petroquímicos	20 - 25	5 - 7	5,5 - 6,5	3 - 4
Químicos para E&P	2,0 - 2,8	2,0 - 2,8	0,4 - 0,6	1,3 - 1,8
Aditivos alimentícios	1,2 - 1,7	1,5 - 2,2	0,7 - 1,0	0,9 - 1,4
Oleoquímicos	0,6 - 1,3	0,9 - 1,8	0,4 - 0,9	0,5 - 1,2

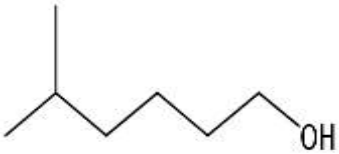
Fonte: (BAIN & COMPANY; GAS ENERGY, 2014).

5 Resultados II – O bio-óleo como pesticida

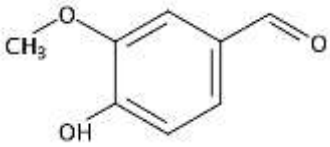
Os compostos que serão foco da pesquisa foram os identificados por RAYMUNDO (2016), conforme critérios de rendimento. As estruturas destas substâncias químicas de interesse (SQI) mais representativas estão na Figura 6, e a sua totalidade está contemplada na seção de Apêndices. Já na Tabela 11 é possível observar os compostos, suas respectivas frações mínimas e máximas, além da sua atuação reconhecida como pesticida, se for o caso. As três principais classes principais estão representadas com sua inicial, enquanto a letra "N" indica que não foi encontrada referência de atividade.



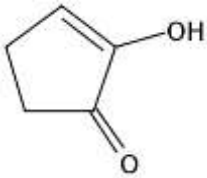
Ácido hexadecanoico (101)



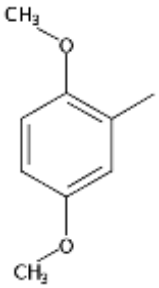
5-metil-1-hexanol (201)



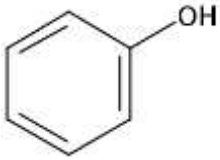
4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído (302)



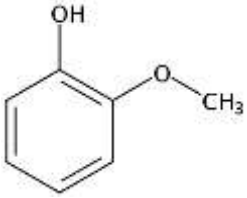
2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona (401)



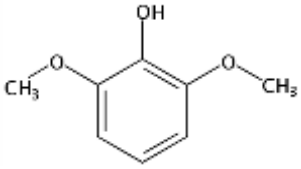
2,5-dimetoxitolueno (501)



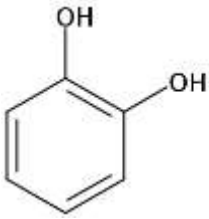
Fenol (601)



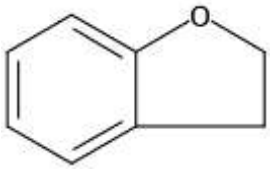
2-metoxifenol (605)



2,6-dimetoxifenol (613)



1,2-benzenodiol (615)



2,3-dihidro-benzofurano (701)

Figura 6. Estruturas de alguns compostos encontrados no bio-óleo da casca de arroz.

Tabela 11. Principais compostos do bio-óleo de casca de arroz e sua atividade pesticida conhecida.

COMPOSTO (ID)	Mínimo (%)	Máximo (%)	Classe de uso
ÁCIDO CARBOXÍLICO			
Ácido hexadecanoico (101)	0,89	4,34	I
Ácido 8-heptadecenoico (102)	ND	2,99	N
ÁLCOOL			
5-metil-1-hexanol (201)	ND	1,89	N
ALDEÍDO			
3-(p-hidroxi-m-metoxifenil)-2-propenal (301)	ND	5,31	N
4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído (302)	2,71	5,69	N
CETONA			
2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona (401)	ND	2,69	N
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona (402)	1,91	4,28	N
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-etanona (403)	1,14	2,02	N
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona (404)	1,17	2,54	N
1-(3,4-dimetoxifenil)-etanona (405)	ND	1,25	N
4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-butanona (406)	ND	0,61	N
1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona (407)	ND	0,75	N
ÉTER			
2,5-dimetoxitolueno (501)	ND	1,36	N
FENOL			
ALCIL-FENOL			
Fenol (601)	0,48	2,26	H
Metilfenóis (cresóis) (602)	ND	3,46	H F
Etilfenóis (603)	0,86	2,75	N
Dimetilfenóis (metilcresóis) (604)	ND	1,01	F
GUAIACOL			
2-metoxifenol (605)	4,44	8,86	N
4-metil-2-metoxifeno (606)	2,46	5,90	F
4-etil-2-metoxifenol (607)	ND	2,35	N
2-metoxi-4-vinilfenol (608)	6,67	14,77	N
4-alil-2-metoxifenol (609)	1,33	2,64	F
2-alil-6-metoxifenol (610)	ND	5,52	N
Cis e trans-2-metoxi-4-propenilfenol (611)	0,57	13,19	N
4-(3-hidroxi-1-propenil)- 2-metoxifenol (612)	ND	1,2	N
SIRINGOL			
2,6-dimetoxifenol (613)	1,46	3,27	N
4-alil-2,6-dimetoxifenol (614)	ND	0,57	N
CATECOL			
1,2-benzenodiol (615)	ND	2,16	N
FURANO			
2,3-dihidro-benzofurano (701)	8,31	17,73	N

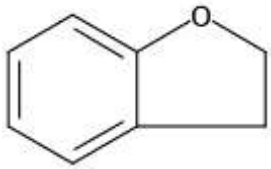
F – Fungicida; H – Herbicida; I – Inseticida; N – Nenhuma classe associada.

Fonte: RAYMUNDO (2016), (EU COMISSION, 2016; KEGLEY; HILL; ORME S., 2016; UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE, 2016; WOOD, 2016).

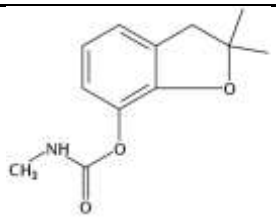
Em um primeiro momento verificou-se se estes compostos identificados no bio-óleo da casca de arroz já estavam qualificados como algum IA conhecido. Uma pesquisa em várias bases de dados sobre pesticidas indicou que alguns dos compostos possuíam tal qualificação. Ademais alguns são utilizados como intermediários de síntese.

Dentre os compostos com aplicação direta como pesticida encontram-se o ácido hexadecanoico, o fenol, o metil-fenol, o 4-metil-2-metoxifenol, o 4-alil-2-metoxifenol e o 2,4-dimetilfenol. 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 ervas daninhas e o metil-fenol partilha um princípio ativo que combate tanto ervas daninhas quanto fungos. Os demais nomes da lista têm atuação reconhecida contra fungos (EU COMISSION, 2016; KEGLEY; HILL; ORME S., 2016; UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE, 2016; WOOD, 2016).

No grupo dos intermediários de síntese aparece novamente o fenol, além do catecol identificados como precursores de ingredientes ativos conhecidos, como o 2,4-D e alguns carbofuranos (PRAKASH et al., 2010; SYME; WANSBROUGH, 1998). Além disso, conhecendo-se a estrutura dos carbofuranos é possível ligar o 2,3-dihidro-benzofurano a sua fabricação, visto a similaridade entre elas, exibida na Figura 7.



2,3-dihidro-benzofurano



Carbofurano

Figura 7. Estruturas químicas do 2,3-dihidro-benzofurano e do Carbofurano.

Entretanto, é complicado definir a aplicabilidade do bio-óleo como pesticida avaliando apenas por estes compostos já reconhecidos. Por isso avaliou-se a potencialidade individual com métodos encontrados na literatura. Tal avaliação começou com o cálculo dos descritores moleculares (Seção 3.3.1) para cada uma das SQIs. Observa-se uma tendência de proximidade no valor das propriedades, a exceção para o grupo dos ácidos carboxílicos. Tal fato se deve as longas cadeias hidrocarbônicas presentes no mesmo. As propriedades calculadas estão expressas na Tabela 12.

A seguir os resultados foram comparados aos diferentes critérios propostos na Tabela 4 feitas de acordo com as propriedades. Os resultados podem ser observados na Tabela 13. Quanto a R5L, notou-se que apenas dois dos compostos falham em um ou mais dos critérios, enquanto os demais respeitam todos eles. Assim é possível afirmar que quase a totalidade dos compostos encontrados no bio-óleo poderia ser priorizada na elaboração de novos medicamentos. Isto é muito importante, pois reafirma a hipótese suscitada anteriormente, de que o bio-óleo é um produto de alto valor agregado. O desafio que fica é encontrar métodos de separação mais eficientes.

Já quando aplicados os critérios TICE (2001), observa-se uma restrição maior ao uso como inseticida do que como herbicida. Aqui é importante notar que o limite inferior de MM proposto pelo autor implica numa eliminação direta de quase todas as SQI. O que chama atenção é que o teste é falso negativo para o primeiro composto da lista, reconhecidamente um composto com ação inseticida. Um resultado similar ocorre para o

fenol e o metil-fenol, mas dessa vez o falso negativo é com relação aos herbicidas. Estes resultados mostram-se pouco conclusivos, visto que a hipótese dos compostos serem fungicidas não foi testada. Tal fato ficará reforçado com a primeira classificação realizada, em que os demais compostos que apresentaram algum tipo de atividade foram justamente para a classe ausente na avaliação.

Tabela 12. Propriedades calculadas para as SQI.

COMPOSTO	MM	LogP	RLH	DLH	LR	AAr	LAr
ÁCIDO CARBOXÍLICO							
Ácido hexadecanoico	256,43	6,26	2	1	14	0	0
Ácido 8-heptadecenoico	268,44	6,34	2	1	14	0	0
ÁLCOOL							
5-metil-1-hexanol	116,20	1,98	1	1	4	0	0
ALDEÍDO							
3-(p-hidroxi-m-metoxifenil)-2-propenal	178,19	1,52	3	1	3	1	6
4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído	152,15	1,22	3	1	2	1	6
CETONA							
2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	98,10	0,52	2	1	0	0	0
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	112,13	0,77	2	1	0	0	0
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-etanona	166,18	1,07	3	1	2	1	6
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona	180,20	1,48	3	1	3	1	6
1-(3,4-dimetoxifenil)-etanona	180,20	1,22	3	0	3	1	6
4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-butanona	194,23	1,92	3	1	4	1	6
1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona	196,20	0,91	4	1	3	1	6
ÉTER							
2,5-dimetoxitolueno	152,19	2,17	2	0	2	1	6
FENOL							
Fenol	94,11	1,67	1	1	0	1	6
Metilfenóis (cresóis)	108,14	2,18	1	1	0	1	6
Etilfenóis	122,17	2,63	1	1	1	1	6
Dimetilfenóis (metilcresóis)	122,17	2,70	1	1	0	1	6
2-metoxifenol	124,14	1,51	2	1	1	1	6
4-metil-2-metoxifenol	138,17	2,03	2	1	1	1	6
4-etil-2-metoxifenol	152,19	2,47	2	1	2	1	6
2-metoxi-4-vinilfenol	150,18	2,25	2	1	2	1	6
4-alil-2-metoxifenol	164,20	2,61	2	1	3	1	6
2-alil-6-metoxifenol	164,20	2,61	2	1	3	1	6
Cis e trans-2-metoxi-4-propenilfenol	164,20	2,64	2	1	2	1	6
4-(3-hidroxi-1-propenil)- 2-metoxifenol	180,20	1,35	3	2	3	1	6
2,6-dimetoxifenol	154,17	1,35	3	1	2	1	6
4-alil-2,6-dimetoxifenol	194,23	2,45	3	1	4	1	6
1,2-benzenodiol	110,11	1,37	2	2	0	1	6
FURANO							
2,3-dihidro-benzofurano	120,15	1,86	1	0	0	1	6

Tabela 13. Regras aplicadas às SQI.

COMPOSTO	Lipinski	Tice		Hao
CLASSE	Fármaco	Herbicida	Inseticida	Pesticida
ÁCIDO CARBOXÍLICO				
Ácido hexadecanoico	✗	✗	✗	✗
Ácido 8-heptadecenoico	✗	✗	✗	✗
ÁLCOOL				
5-metil-1-hexanol	✓	✗	✗	✓
ALDEÍDO				
3-(p-hidroxi-m-metoxifenil)-2-propenal	✓	✓	✓	✓
4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído	✓	✓	✓	✓
CETONA				
2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	✓	✗	✗	✓
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	✓	✗	✗	✓
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-etanona	✓	✓	✓	✓
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona	✓	✓	✓	✓
1-(3,4-dimetoxifenil)-etanona	✓	✓	✓	✓
4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-butanona	✓	✓	✓	✓
1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona	✓	✓	✓	✓
ÉTER				
2,5-dimetoxitolueno	✓	✓	✗	✓
FENOL				
Fenol	✓	✗	✗	✓
Metilfenóis (cresóis)	✓	✗	✗	✓
Etilfenóis	✓	✗	✗	✓
Dimetilfenóis (metilcresóis)	✓	✗	✗	✓
2-metoxifenol	✓	✗	✗	✓
4-metil-2-metoxifenol	✓	✗	✗	✓
4-etil-2-metoxifenol	✓	✓	✗	✓
2-metoxi-4-vinilfenol	✓	✓	✗	✓
4-alil-2-metoxifenol	✓	✓	✗	✓
2-alil-6-metoxifenol	✓	✓	✗	✓
Cis e trans-2-metoxi-4-propenilfenol	✓	✓	✗	✓
4-(3-hidroxi-1-propenil)- 2-metoxifenol	✓	✓	✓	✓
2,6-dimetoxifenol	✓	✓	✓	✓
4-alil-2,6-dimetoxifenol	✓	✓	✗	✓
1,2-benzenodiol	✓	✗	✗	✓
FURANO				
2,3-dihidro-benzofurano	✓	✗	✗	✓

Finalmente, ao classificarmos as substâncias conforme o proposto por HAO et al. (2011), restam apenas os ácidos carboxílicos como substâncias sem potencial. Entretanto,

isso é uma inverdade, uma vez que novamente o ácido hexadecanoico aparece de maneira errônea nesta lista. Com relação aos demais, o critério avalia positivamente a potencialidade dos mesmos, mas ainda assim carece de um estudo mais aprofundado.

Por fim, passa-se a classificação proposta por AVRAM et al. (2014) e seus resultados podem ser visualizados na Tabela 14. Antes de tudo é importante esclarecer algumas questões a respeito da interpretação da mesma.

(i) A pontuação concedida por AVRAM et al. (2014) varia de 0 a 1, mas para na análise foi multiplicada por 100 a fim de facilitar a visualização.

(ii) As classes de uso encontram-se de forma abreviada nas colunas de pontuação e são representadas por suas iniciais nas colunas de classificação;

(iii) A letra "N" representa um composto não categorizado em nenhuma classe;

(iv) A classificação final foi definida de duas maneiras: pela maior pontuação obtida (C>) e por aquelas que atingiram uma pontuação superior a 50 (C>50).

É difícil estabelecer um critério de pontuação para dizer se determinada substância possui realmente a ação pesticida. O próprio autor da metodologia é confuso na análise dos seus dados quanto a critérios de corte. Assim, para facilitar a análise dos dados neste trabalho, os escores serão avaliados tendo como critério de corte os valores apresentados no descrito no item (iv).

Uma primeira observação geral é que o método identificou poucas substâncias como inseticidas. Ademais, quando os foram, identificou-os ou com escore inferior as outras duas classes ou com pontuação máxima inferior a 50 no quesito. Isto ocorreu para as cetonas e o éter, e para os ácidos carboxílicos, respectivamente. Também se deve ressaltar que quando uma das classes recebe uma pontuação superior a 60, pelo menos uma das demais também tem uma pontuação maior que 50.

Na comparação com substâncias conhecidas como ingredientes ativos vemos um índice de coincidência de 60% para os dois critérios empregados. O erro maior é verificado no fenol, em que a metodologia eliminou o uso do mesmo com herbicida. As outras diferenças são percebidas para o 4-alil-2-metoxifenol e para o ácido hexadecanoico, mas ambas podem ser atuadas ao se perceber que a pontuação do primeiro foi quase idêntica para fungicida e herbicida (67 e 72) enquanto o segundo não reconhecido como inseticida no critério C>50 por apenas um ponto.

Quando os dados são cruzados com as informações contidas na Tabela 13 vemos algumas constatações interessantes.

(i) A maioria dos compostos qualificada como fungicida por AVRAM et al. (2014) não foi qualificada por TICE (2001) nem como herbicida, nem como inseticida.

(ii) Substâncias com a maior pontuação sendo inferiores a 50, qualificadas como "N" no critério C>50, não obedecem aos critérios propostos por TICE (2001).

(iii) Apenas 5 das 29 SQIs analisadas não atingiram mais de 50 pontos em uma das classes, portanto, sendo quase todas também enquadradas no critério proposto por HAO et al. (2011).

É importante ressaltar que também foram considerados coincidentes os casos em que o composto não entrou em nenhuma das classes propostas por TICE (2001) e foi classificado como fungicida por AVRAM et al. (2014).

Tabela 14. Classificação segundo AVRAM et al. (2014).

COMPOSTO	Fungi	Herbi	Inset	C>	C>50
ÁCIDO CARBOXÍLICO					
Ácido hexadecanoico	28	39	49	I	N
Ácido 8-heptadecenoico	29	39	49	I	N
ÁLCOOL					
5-metil-1-hexanol	51	0	40	F	F
ALDEÍDO					
3-(p-hidroxi-m-metoxifenil)-2-propenal	59	68	47	H	F H
4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído	55	51	37	F	F H
CETONA					
2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	44	0	30	F	N
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	46	0	31	F	N
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-etanona	56	54	40	F	F H
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona	59	68	47	H	F H
1-(3,4-dimetoxifenil)-etanona	63	63	56	F H	F H I
4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-butanona	62	80	54	H	F H I
1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona	53	58	44	H	F H
ÉTER					
2,5-dimetoxitolueno	69	61	51	F	F H I
FENOL					
Fenol	50	0	32	F	F
Metilfenóis (cresóis)	53	0	33	F	F
Etilfenóis	59	35	36	F	F
Dimetilfenóis (metilcresóis)	57	34	35	F	F
2-metoxifenol	56	36	34	F	F
4-metil-2-metoxifenol	60	50	37	F	F H
4-etil-2-metoxifenol	65	63	43	F	F H
2-metoxi-4-vinilfenol	64	61	42	F	F H
4-alil-2-metoxifenol	67	72	49	H	F H
2-alil-6-metoxifenol	67	72	49	H	F H
Cis e trans-2-metoxi-4-propenilfenol	68	69	47	H	F H
4-(3-hidroxi-1-propenil)- 2-metoxifenol	48	58	38	H	H
2,6-dimetoxifenol	56	53	38	F	F H
4-alil-2,6-dimetoxifenol	65	84	56	H	H
1,2-benzenodiol	42	0	26	F	N
FURANO					
2,3-dihidro-benzofurano	58	29	40	F	F

F – Fungicida; Herbi e H – Herbicida; Inset e I – Inseticida; N – Nenhuma classe associada.

O Classificador de Florestas Randômicas, baseado em florestas de decisão, (CFR) foi construído principalmente para fins de comparação com o trabalho de AVRAM et al. (2014) e seus resultados constam na Tabela 15. As pontuações exibidas na mesma são referentes à probabilidade dos compostos pertencerem a cada uma das classes de uso. Para fins de interpretação, aplicam-se a ela os mesmos itens (ii), (iii) e (iv) destacados anteriormente para a apreciação da Tabela 14.

Os modelos do CFR foram avaliados de três maneiras diferentes. Dentro do procedimento de validação cruzada LOO utilizado, foram ajustados 946 classificadores, cada qual oriundo de um conjunto de calibração que possuía uma amostra diferente separada para teste.

A média de correta classificação atingida por todos os modelos nos dados de calibração foi de 95%. Este valor pode ser considerado alto uma vez que internamente na Floresta Randômica, cada árvore é calibrada com em média dois terços dos dados totais de calibração. Assim, valores perfeitos de 100% correta classificação com os dados totais de calibração são dificilmente atingidos.

Em cada uma das iterações da validação cruzada, foram também avaliados os escores de classificação das amostras OOB. Os modelos atingiram uma média de 75% de correta classificação de todas as amostras OOB, sinalizando que o teste de validação interna de cada um deles também atingiu bons resultados.

Por fim, uma vez ajustados todos os modelos, as taxas de acerto nas amostras de teste de cada iteração foram computadas. Seguindo praticamente o mesmo valor dos testes de validação interna nas amostras OOB, a validação cruzada apresentou uma taxa de 74% de correta classificação das amostras de teste.

Com relação aos compostos classificados positivamente na pesquisa em bases de dados de pesticidas (BDP) o percentual de correspondência entre as classificações foi de apenas 50%. Quando comparado com as proposições de TICE (2001), nota-se que na análise C> o percentual de coincidência foi de 69%, enquanto que para a análise C>50 foi de 52%. Quando comparados com HAO et al. (2011) os resultados são diferentes em nove das SQIs, portanto 69% de concordância.

Quando comparadas as duas metodologias com relação a maior pontuação (C>) obtida observa-se que em 59% dos casos os resultados foram iguais. Analisando os resultados não coincidentes vê se que quase todas as diferenças ocorreram porque o método CRF classificou mais compostos como inseticidas. Entretanto em dois casos, como a 1-(3,4-dimetoxifenil)-etanona e do 2,5-dimetoxitolueno a pontuação de AVRAM et al. (2014) foi superior a 50 para última classe. Ademais, para o único caso diferente, o 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-etanona, a discrepância foi baixa, visto que a classe fungicida superou por apenas dois pontos a herbicida, que foi determinada pelo CFR. Finalmente, para o critério C>50, o índice de correspondência é ainda menor, de apenas 34%. Estas comparações estão expostas na Tabela 16 e suas observações foram feitas em conjunto as das Tabelas Tabela 14 e Tabela 15.

Pode-se notar que nos dois métodos poucas substâncias constaram fora de qualquer critério de classificação. Para o critério de AVRAM et al. (2014) foram cinco e para o do CFR foram sete. Além disso, o poder de classificação do último se mostra mais confiável,

visto que a soma dos três escores entre as três categorias não ultrapassa 100 unidades, sendo sempre excludente para pelo menos duas delas.

Com isso buscou-se elaborar um método final de avaliação. Ele compreende uma combinação entre a máxima concentração detectada no bio-óleo e os resultados obtidos pelas pesquisas nas BDP (Tabela 11), os critérios de TICE (2001) (Tabela 13) e as classificações de AVRAM et al. (2014) e do CFR com o critério C>50 (Tabela 14 e Tabela 15). Para a classificação final, exibida na Tabela 17, algumas regras foram seguidas:

(i) A presença de qualquer composto nas BDP garante a pontuação máxima de 5 pontos e uma distinção (+). Além disso, os demais critérios não são julgados.

(ii) Cada avaliação positiva nos critérios de TICE (2001) confere 0,5 pontos. O método não avalia a potencialidade como fungicida, então todas as SQIs iniciam com 0,5 pontos.

(iii) A identificação pela quantificação de AVRAM et al. (2014) confere 1 ponto. Se mais de uma classe for positiva confere-se 0,5 pontos a cada classe adicional. Por exemplo, se um composto foi identificado nas três possibilidades ele recebe 2 pontos.

(iv) A identificação positiva pelo método CFR soma 1,5 pontos.

Ao final da classificação pode-se perceber que além dos seis compostos que receberam 5 pontos com distinção, por se enquadrarem no critério (i), outros dois somaram o escore máximo. Além deles, dois atingiram 4,5 pontos e cinco ficaram com 4. Assim 14 dos 29 compostos avaliados totalizaram pontuação superior a 4.

Avaliando as médias simples dentro de cada grupo funcional, observa-se a liderança do fenol (4), seguido por aldeído (3,75), ácido carboxílico e cetona (3,5), e, álcool e furano (3). É importante ressaltar que em alguns grupos, o número de amostras era pequeno, com duas até mesmo somente uma amostra, restando à avaliação prejudicada.

Tabela 15. Resultados obtidos pelo Classificador de Florestas Randômicas.

COMPOSTO	Fungi	Herbi	Inset	C>	C>50
ÁCIDO CARBOXÍLICO					
Ácido hexadecanoico	11	9	80	I	I
Ácido 8-heptadecenoico	12	9	78	I	I
ÁLCOOL					
5-metil-1-hexanol	55	7	38	F	F
ALDEÍDO					
3-(p-hidroxi-m-metoxifenil)-2-propenal	8	35	57	I	I
4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído	15	37	48	I	N
CETONA					
2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	68	25	7	F	F
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	52	37	11	F	F
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-etanona	11	48	41	H	N
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona	7	34	58	I	I
1-(3,4-dimetoxifenil)-etanona	28	20	52	I	I
4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-butanona	13	50	37	H	H
1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona	26	36	38	I	N
ÉTER					
2,5-dimetoxitolueno	33	25	41	I	N
FENOL					
Fenol	79	8	13	F	F
Metilfenóis (cresóis)	78	12	10	F	F
Etilfenóis	58	13	29	F	F
Dimetilfenóis (metilcresóis)	87	6	7	F	F
2-metoxifenol	51	8	41	F	F
4-metil-2-metoxifenol	44	17	39	F	N
4-etil-2-metoxifenol	28	16	56	I	I
2-metoxi-4-vinilfenol	29	21	50	I	I
4-alil-2-metoxifenol	11	22	67	I	I
2-alil-6-metoxifenol	11	22	67	I	I
Cis e trans-2-metoxi-4-propenilfenol	22	21	57	I	I
4-(3-hidroxi-1-propenil)- 2-metoxifenol	32	41	27	H	N
2,6-dimetoxifenol	16	37	47	F	N
4-alil-2,6-dimetoxifenol	11	55	34	H	H
1,2-benzenodiol	75	17	8	F	F
FURANO					
2,3-dihidro-benzofurano	70	18	12	F	F

Fungi e F – Fungicida; Herbi e H – Herbicida; Inset e I – Inseticida; N – Nenhuma classe associada.

Tabela 16. Tabela comparativa entre os métodos de AVRAM et al. (2014) e o CFR.

COMPOSTO	C>			C>50		
	Avram	CFR	Conc.*	Avram	CFR	Conc.*
ÁCIDO CARBOXÍLICO						
Ácido hexadecanoico	I	I	✓	N	I	✗
Ácido 8-heptadecenoico	I	I	✓	N	I	✗
ÁLCOOL						
5-metil-1-hexanol	F	F	✓	F	F	✓
ALDEÍDO						
3-(p-hidroxi-m-metoxifenil)-2-propenal	H	I	✗	F H	I	✗
4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído	F	I	✗	F H	N	✗
CETONA						
2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	F	F	✓	N	F	✗
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	F	F	✓	N	F	✗
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-etanona	F	H	✗	F H	N	✗
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona	H	I	✗	F H	I	✗
1-(3,4-dimetoxifenil)-etanona	F H	I	✗	F H I	I	✓
4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-butanona	H	H	✓	F H I	H	✓
1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona	H	I	✗	F H	N	✗
ÉTER						
2,5-dimetoxitolueno	F	I	✗	F H I	N	✗
FENOL						
Fenol	F	F	✓	F	F	✓
Metilfenóis (cresóis)	F	F	✓	F	F	✓
Etilfenóis	F	F	✓	F	F	✓
Dimetilfenóis (metilcresóis)	F	F	✓	F	F	✓
2-metoxifenol	F	F	✓	F	F	✓
4-metil-2-metoxifenol	F	F	✓	F H	N	✗
4-etil-2-metoxifenol	F	I	✗	F H	I	✗
2-metoxi-4-vinilfenol	F	I	✗	F H	I	✗
4-alil-2-metoxifenol	H	I	✗	F H	I	✗
2-alil-6-metoxifenol	H	I	✗	F H	I	✗
Cis e trans-2-metoxi-4-propenilfenol	H	I	✗	F H	I	✗
4-(3-hidroxi-1-propenil)- 2-metoxifenol	H	H	✓	H	N	✗
2,6-dimetoxifenol	F	F	✓	F H	N	✗
4-alil-2,6-dimetoxifenol	H	H	✓	H	H	✓
1,2-benzenodiol	F	F	✓	N	F	✗
FURANO						
2,3-dihidro-benzofurano	F	F	✓	F	F	✓
CONCORDÂNCIA	**17/29 = 59%**			**10/29 = 34%**		

*Concordância; F – Fungicida; Herbi e H – Herbicida; Inset e I – Inseticida; N – Nenhuma classe associada.

Tabela 17. Classificação final dos pesticidas.

COMPOSTO	$C_{máx}$* (%)	BDP	Tice Herbi	Tice Inset	Avram (C>50)	CFR (C>50)	Pontuação	
ÁC. CARBOXÍLICO								
101	4,34	I	✗	✗	N	I	↑	5+
102	2,99	N	✗	✗	N	I	↘	2
ÁLCOOL								
201	1,89	N	✗	✗	F	F	→	3
ALDEÍDO								
301	5,31	N	✓	✓	F H	I	↗	4,5
302	5,69	N	✓	✓	F H	N	→	3
CETONA								
401	2,69	N	✗	✗	N	F	↘	2
402	4,28	N	✗	✗	N	F	↘	2
403	2,02	N	✓	✓	F H	N	→	3
404	2,54	N	✓	✓	F H	I	↗	4,5
405	1,25	N	✓	✓	F H I	I	↗	5
406	0,61	N	✓	✓	F H I	H	↗	5
407	0,75	N	✓	✓	F H	N	→	3
ÉTER								
501	1,36	N	✓	✗	F H I	N	→	3
FENOL								
601	2,26	H	✗	✗	F	F	↑	5+
602	3,46	H F	✗	✗	F	F	↑	5+
603	2,75	N	✗	✗	F	F	→	3
604	1,01	F	✗	✗	F	F	↑	5+
605	8,86	N	✗	✗	F	F	→	3
606	5,90	F	✗	✗	F H	N	↑	5+
607	2,35	N	✓	✗	F H	I	↗	4
608	14,77	N	✓	✗	F H	I	↗	4
609	2,64	F	✓	✗	F H	I	↑	5+
610	5,52	N	✓	✗	F H	I	↗	4
611	13,19	N	✓	✗	F H	I	↗	4
612	1,2	N	✓	✓	H	N	↗	4
613	3,27	N	✓	✓	F H	N	→	3
614	0,57	N	✓	✗	H	H	→	3,5
615	2,16	N	✗	✗	N	F	↘	2
FURANO								
701	17,73	N	✗	✗	F	F	→	3
MÉDIA								**3,7**

* Máxima concentração obtida no bio-óleo; + Compostos com princípios ativos confirmados; BDP – Bases de Dados de Pesticidas; C>50 – Pontuação maior que 50; F – Fungicida; Herbi e H – Herbicida; Inset e I – Inseticida; N – Nenhuma classe associada.

6 Conclusões e trabalhos futuros

O arroz é um produto com produção anual constante, regionalizada e sua casca pode ser aproveitada efetivamente convertida termoquimicamente através do processo de pirólise rápida de forma satisfatória. O produto mais abundante deste processo é o bio-óleo que possui diversas formas de utilização. Duas delas, como biocombustível e como resina fenólica, necessitam de um maior desenvolvimento de tecnologias que melhorem as propriedades físico-químicas do bio-óleo, permitindo ao mesmo concorrer com as tecnologias já estabelecidas neste setor de atuação. A outra, como pesticida, é possivelmente a forma mais promissora de aproveitamento.

O mercado do segmento de defensivos agrícolas no país tem um potencial de crescimento considerável, quando comparado a outros segmentos. Isto se deve a fatores essenciais à atratividade, que no caso do Brasil são: (i) alta demanda devido a grande produção agrícola, que resulta numa concentração maior do uso de pesticidas em estados produtores; (ii) necessidade de reduzir a quantidade de importações; (iii) exigências cada vez maiores da legislação quanto à eficácia de baixa toxicidade dos agroquímicos aplicados; (iv) além é claro do alto valor agregado inerente a esta classe de produtos. Ademais, constatou-se que os produtos mais utilizados são classificados como perigosos e muito perigosos e são aplicados quase que na sua totalidade no combate a fungos, plantas danosas e insetos.

A potencialidade de aplicação neste caso proposto não se restringe a um ingrediente ativo único, como é o caso da maioria dos exemplos comerciais. A ideia explorada seria a aplicação de toda a matriz de bio-óleo, aproveitando os efeitos positivos da sinergia entre cada um dos componentes. Para isso o produto necessita passar por etapas de pesquisa e desenvolvimento, antes da aprovação do registro de comercialização nas agências reguladoras. A primeira etapa consiste numa avaliação da bioatividade, que pode ser feita através da análise de descritores moleculares dos compostos, utilizando métodos computacionais. A segunda consiste em experimentos nas pragas a serem combatidas e também da toxicidade do produto com relação aos demais seres vivos e comunidades. Enfim, estando documentadas estas duas etapas, entra-se com o processo de obtenção do registro.

Para a primeira etapa algumas metodologias podem ser aplicadas. Alguns autores compararam propriedades entre os grupos isoladamente. Outros tentaram correlacioná-las de maneira a obter funções de classificação entre as classes. Baseado nisso tentou-se definir também uma metodologia.

É possível perceber algumas diferenças entre o que foi desenvolvido e a literatura. As próprias faixas de corte são difíceis de estabelecer e não estão propriamente na mesma base. Entretanto a metodologia apresentada neste trabalho pareceu robusta, sendo observadas as estimativas de acerto obtidas. Ainda mais se for considerada a complexidade dos exemplares estudados e que as seis variáveis de entrada possuíam valores completamente discrepantes para alguns exemplares das mesmas classes, como por exemplo, dois fungicidas com valores de LogP completamente opostos, os resultados de classificação atingidos foram satisfatórios. Em comparação com o trabalho de AVRAM et al. (2014), uma taxa média de 75% de correta classificação para amostras de teste interno (OOB) e de validação cruzada pode ser vista como um índice aceitável para comparar os compostos do bio-óleo de casca de arroz com defensivos agrícolas tradicionais.

Possivelmente um melhor ajuste da base de dados forneceria resultados mais próximos à idealidade. Entre estes ajustes estaria a possibilidade de agrupar os ingredientes ativos utilizados na base de dados de calibração em subgrupos dentro das próprias classes. Entre os critérios de divisão poderia se citar a data em que foram patenteados, grupos funcionais, entre outros. O critério dos grupos funcionais poderia ser muito importante, visto a complexidade das moléculas estudadas. Além disso, uma reavaliação das próprias propriedades utilizadas não deve ser descartada. O objetivo disso seria melhorar a variabilidade delas em cada grupo, a fim de que a classificação ficasse mais refinada.

Foi complicado estabelecer um critério de maneira a afirmar categoricamente se a matriz de bio-óleo possui realmente um poder no combate a pragas em lavouras. Da mesma forma ocorreu com a classificação dos mesmos entre cada classe. Pelos critérios estabelecidos os resultados exibidos foram conflitantes em diversos momentos, inclusive para compostos com ação registrada em bases de dados consolidadas. Entretanto pode-se observar que os fenóis têm um índice de concordância muito bom e mesmo entre os que discordam, aparecem pontuações maiores que 60 para a classe definida. O que faz até certo sentido, se notarmos que a diferença entre as moléculas muitas vezes se resume a um radical metila a mais, ou, numa troca de posição entre os radicais na cadeia aromática.

Por fim, a pontuação definida para a classificação final poderia estabelecer um potencial de aplicação de 74%. Entretanto, também se deve levar em consideração as concentrações de cada composto na fração líquida. Pode se perceber uma pontuação alta para quase todos os fenóis, por isso considerando também a quantidade destes grupos no bio-óleo pode-se dizer que existe uma possibilidade grande para a utilização do mesmo como defensivo. Extrair estes compostos deste grupo conjuntamente é mais fácil que individualmente, visto a sua similaridade e pode ser uma boa alternativa como nova formulação. Essa pontuação alta também se deve ao fato de que cinco destes fenóis tem atividade pesticida reconhecida. Aos demais cabe a mesma constatação do final do parágrafo anterior. O ácido hexadecanoico é outro composto que merece destaque visto sua concentração e princípio ativo comprovado. O furano mesmo tendo obtido uma pontuação intermediária merece atenção, considerando sua quantidade no bio-óleo.

Além da possível aplicação como pesticidas a matriz de bio-óleo poderia ser explorada para a obtenção de químicos com alto valor agregado, como medicamentos, flavorizantes, aromatizantes e cosméticos. Para o primeiro pode-se observar que 27 das 29 substâncias testadas enquadravam-se na R5L. Isto indica que estas podem ser alvo de estudos para a elaboração de novos medicamentos, se é que já não foram. Estes segmentos tem uma representatividade muito grande dentro da indústria química brasileira e possuem um excelente potencial de crescimento. Para isso, técnicas de extração devem ser aperfeiçoadas, observando o rigor destes setores quanto a pureza dos produtos. Tornar este processo viável técnica e economicamente em escala industrial é atualmente a maior barreira para que haja a exploração satisfatória deste potencial.

7 Referências

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

AVRAM, S. et al. Quantitative estimation of pesticide-likeness for agrochemical discovery. **Journal of Cheminformatics**, v. 6, n. 1, 2014.

BACKMAN, T. W. H.; CAO, Y.; GIRKE, T. ChemMine tools: An online service for analyzing and clustering small molecules. **Nucleic Acids Research**, v. 39, n. SUPPL. 2, 2011.

BAIN & COMPANY; GAS ENERGY. **Potencial de diversificação da indústria química Brasileira: Relatório 3 – Defensivos Agrícolas.** Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/aep_fep/chamada_publica_FEPprospec0311_Defensivos.pdf>. Acesso em: 21 nov. 2016.

BAIN & COMPANY; GAS ENERGY. **Estudo do Potencial de Diversificação da Indústria Química Brasileira: Relatório Final**. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/pdf/estudos-bndes.pdf>. Acesso em: 21 nov. 2016.

BEDMUTHA, R. 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.

BNDES. **A indústria de defensivos agrícolas**. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set3507.pdf>. Acesso em: 21 nov. 2016.

BOOKER, C. J. et al. Experimental investigations into the insecticidal, fungicidal, and bactericidal properties of pyrolysis bio-oil from tobacco leaves using a fluidized bed pilot plant. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 20, p. 10074–10079, 2010.

BRADESCO. **Química e Petroquímica**. Disponível em: <http://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset_quimica_e_petroquimica.pdf>. Acesso em: 21 nov. 2016.

BRASIL. **Decreto N° 4.074, de 4 de janeiro de 2002**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm>. Acesso em: 31 out. 2016.

BRASIL. **Lei N° 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 21 nov. 2016.

BREIMAN, L. Random forests. **Machine Learning**, v. 45, n. 1, p. 5–32, 2001.

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

BRIDGWATER, A. V. Upgrading biomass fast pyrolysis liquids. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 31, n. 2, p. 261–268, jul. 2012b.

CÁCERES, L. A. et al. Insecticidal properties of pyrolysis bio-oil from greenhouse tomato residue biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 333–340, 2015.

CAMPISI, T. et al. Chemical and ecotoxicological properties of three bio-oils from pyrolysis of biomasses. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 132, p. 87–93, 2016.

CHAOUCH, M. et al. Bio-oil from whole-tree feedstock in resol-type phenolic resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 6, p. n/a-n/a, 15 mar. 2014.

CHEHREH CHELGANI, S.; MATIN, S. S.; HOWER, J. C. Explaining relationships between coke quality index and coal properties by Random Forest method. **Fuel**, v. 182, p. 754–760, 2016.

CONAB. **Produção de Arroz do Brasil por UF**. Disponível em: <www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_10_06_09_13_39_arrozseriehist.xls>. Acesso em: 22 out. 2016a.

CONAB. **Produção de Grãos do Brasil por UF**. Disponível em: <www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_10_06_09_14_32_brasilufseriehist.xls>. Acesso em: 25 out. 2016b.

CONAB. **Produção de Cana-de-açúcar por UF**. Disponível em: <www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_08_18_17_20_45_canaseriehist.xls>. Acesso em: 31 out. 2016c.

CZERNIK, S. et al. Hydrogen by Catalytic Steam Reforming of Liquid Byproducts from Biomass Thermoconversion Processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 17, p. 4209–4215, 2002.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 2, p. 590–598, mar. 2004.

DELANEY, J. et al. Modern agrochemical research: a missed opportunity for drug discovery? **Drug Discovery Today**, v. 11, n. 17, p. 839–845, 2006.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**. Disponível em: <http://cascavel.cpd.ufsm.br/tede/tde_arquivos/6/TDE-2006-05-16T132445Z-14/Publico/Tese Juraci1.pdf>. Acesso em: 21 nov. 2016.

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). **EFSA Journal**, 2013. Disponível em: < http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2013.3023/full>. Acesso em: 21 nov. 2016

EU COMISSION. **EU Pesticide Database**. Disponível em: <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=homepage&language=EN>. Acesso em: 13 nov. 2016.

FENG, Y.; MEIER, D. Extraction of value-added chemicals from pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 174–

185, 2015.

FISK, C. et al. Novel approaches to catalytic upgrading of bio-oil. **ASABE meeting paper**, v. No. 066035, n. 6, 2006.

FONTOURA, L. P. **Potencial Econômico e Aplicações da Casca de Arroz no Estado do Rio Grande do Sul**. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/131301>. Acesso em: 21 nov. 2016.

GARCIA, L. et al. Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition. **Applied Catalysis A: General**, v. 201, n. 2, p. 225–239, 2000.

GARCIA-PÉREZ, M. et al. **Methods for Producing Biochar and Advanced Biofuels in Washington State Part 2: Literature Review of the Biomass Supply Chain and Preprocessing Technologies**. Disponível em: <https://fortress.wa.gov/ecy/publications/documents/1207033.pdf>. Acesso em: 21 nov. 2016.

GUO, X. 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.

HAO, G.; DONG, Q.; YANG, G. A Comparative Study on the Constitutive Properties of Marketed Pesticides. **Molecular informatics**, v. 30, n. 6–7, p. 614–22, jun. 2011.

HARTNELL, G. The innovation of agrochemicals: regulation and patent protection. **Research Policy**, v. 25, n. 3, p. 379–395, 1996.

HUBER, G. W.; CORMA, A. Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 38, p. 7184–7201, 2007.

HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. **Catalysis Today**, v. 111, n. 1, p. 119–132, 2006.

IBAMA. **Boletim de Comercialização de Agrotóxicos e Afins**. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/boletim de comercializacao_2000_2012.pdf>. Acesso em: 21 nov. 2016.

IBAMA. **Relatórios de Comercialização de Agrotóxicos**. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/pagina-3>. Acesso em: 28 out. 2016.

IRGA. **Custo de Produção do Arroz 2015/2016**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.irga.rs.gov.br/upload/20160516144858custo_de_producao_do_arroz_2015_16.pdf>.

KEGLEY, S. E.; HILL, B. R.; ORME S., C. A. H. **PAN Pesticide Database**. Disponível em: <http://www.pesticideinfo.org/>. Acesso em: 13 nov. 2016.

KIM, J. S. Production, separation and applications of phenolic-rich bio-oil - A review.

Bioresource Technology, v. 178, p. 90–98, 2015.

KIM, K. H. et al. Evaluation of the antifungal effects of bio-oil prepared with lignocellulosic biomass using fast pyrolysis technology. **Chemosphere**, v. 89, n. 6, p. 688–693, 2012.

LIPINSKI, C. A. et al. Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 64, n. SUPPL., p. 4–17, 1997.

LORENZETT, D. B.; NEUHAUS, M.; SCHWAB, N. T. Gestão De Resíduos Ea Indústria De Beneficiamento De Arroz. **Revista Gestão Industrial**, v. 8, n. 1, p. 219–232, 2012.

LU, Y. et al. Characterization of a bio-oil from pyrolysis of rice husk by detailed compositional analysis and structural investigation of lignin. **Bioresource Technology**, v. 116, p. 114–119, 2012.

LUZ JR, L. F. DE L. et al. **Bioetanol, Biodiesel E Biocombustíveis: Perspectivas Para O Futuro***. Disponível em: <http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/5488/1/BRU_n3_bioetanol.pdf>. Acesso em: 27 out. 2016.

MEIER, D. et al. Preliminary Study on Fungicide and Sorption Effects of Fast Pyrolysis Liquids Used as Wood Preservative. **Progress in Thermochemical Biomass Conversion**, p. 1550–1563, 2008.

MEIER, D. et al. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 20, p. 619–641, 2013.

MOHAN, D. et al. Fungicidal values of bio-oils and their lignin-rich fractions obtained from wood/bark fast pyrolysis. **Chemosphere**, v. 71, n. 3, p. 456–465, 2008.

MOURANT, D. et al. Anti-fungal properties of the pyroligneous liquors from the pyrolysis of softwood bark. **Wood Fiber Sci.**, v. 37, n. 3, p. 542–548, 17 ago. 2005.

MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A.; GOLDBERG, N. M. Production of deoxygenated biomass fast pyrolysis oils via product gas recycling. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 7, p. 3867–3874, 2013.

NAIK, S. et al. Supercritical CO2 fractionation of bio-oil produced from wheat–hemlock biomass. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7605–7613, 2010.

NAKAI, T. et al. Chemical characterization of pyrolysis liquids of wood-based composites and evaluation of their bio-efficiency. **Building and Environment**, v. 42, n. 3, p. 1236–1241, 2007.

NO, S. Y. Application of bio-oils from lignocellulosic biomass to transportation, heat and power generation - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 1108–1125, 2014.

O'BOYLE, N. M. et al. Open Babel: An Open chemical toolbox. **Journal of Cheminformatics**, v. 3, n. 10, 2011.

OASMAA, A. et al. Guidelines for transportation, handling, and use of fast pyrolysis bio-oil.

1. flammability and toxicity. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 6, p. 3864–3873, 2012.

PEDREGOSA, F.; VAROQUAUX, G. Scikit-learn: Machine learning in Python. **… of Machine Learning …**, v. 12, p. 2825–2830, 2011.

PIGHINELLI, A. L. M. T. et al. Evaluation of Brazilian biomasses as feedstocks for fuel production via fast pyrolysis. **Energy for Sustainable Development**, v. 21, p. 42–50, 2014.

PRAKASH, D. 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.

RAYMUNDO, L. M. **Desenvolvimento de uma planta laboratorial de pirólise rápida em leito fluidizado aplicado à casca de arroz**. Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/148012>. Acesso em: 24 out. 2016.

RITCHIE, T. J.; MACDONALD, S. J. F. The impact of aromatic ring count on compound developability - are too many aromatic rings a liability in drug design? **Drug Discovery Today**, v. 14, n. 21–22, p. 1011–1020, 2009.

SAIDELLES, A. P. F. et al. Gestão De Resíduos Sólidos Na Indústria De Beneficiamento De Arroz. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 5, n. 5, 2012.

SCHWIEDER, A. O. **Análise da Viabilidade Técnico-Econômica da Utilização de Bio-Óleo na Geração Descentralizada de Energia Elétrica como Alternativa a Utilização de Combustíveis Fósseis**. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/233408000_Analysis_of_technical_and_economic_feasibility_of_using_bio-oil_in_the_decentralized_generation_of_electricity_as_an_alternative_to_fossil_fuel_use_2012_29_f_Specialization_monograph_Pos-Graduacao_em_>.

SHI, S. Q.; STEELE, P. Flakeboard Bonded with Polymeric Diphenylmethane Diisocyanate / Bio-Oil Adhesive Systems. **Forest Products Journal**, v. 61, n. 3, p. 240–245, 2011.

SUKHBAATAR, B.; STEELE, P. H.; KIM, M. G. Use of lignin separated from bio-oil in oriented strand board binder phenol-formaldehyde resins. **BioResources**, v. 4, n. 2, p. 789–804, 2009.

SYME, A.; WANSBROUGH, H. The Production of Phenoxy Herbicides. **Chemical Processes in New Zealand**, p. 1J 1-8, 1998.

TAKANABE, K. et al. Sustainable hydrogen from bio-oil—Steam reforming of acetic acid as a model oxygenate. **Journal of Catalysis**, v. 227, n. 1, p. 101–108, 2004.

TANO, J. Identity , physical and chemical properties of pesticides. **Pesticides in the Modern World – Trends in Pesticides Analysis**, v. 1873, p. 1–18, 1996.

TICE, C. M. Selecting the right compounds for screening: does Lipinski's Rule of 5 for pharmaceuticals apply to agrochemicals? **Pest Management Science**, v. 57, n. 1, p. 3–16, 2001.

TOBERGTE, D. R.; CURTIS, S. Insecticidal Activity of Bio-oil from the Pyrolysis of Straw from

Brassica spp. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2013.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 22–28, 2007.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Lower and Higher Heating Values of Fuels**. Disponível em: <http://hydrogen.pnl.gov/tools/lower-and-higher-heating-values-fuels>. Acesso em: 26 out. 2016.

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. **PPDB: Pesticide Properties DataBase**. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>. Acesso em: 13 nov. 2016.

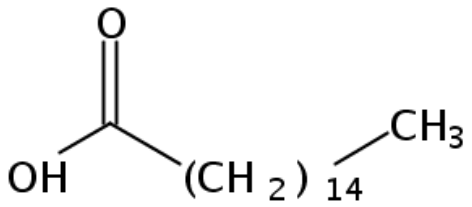
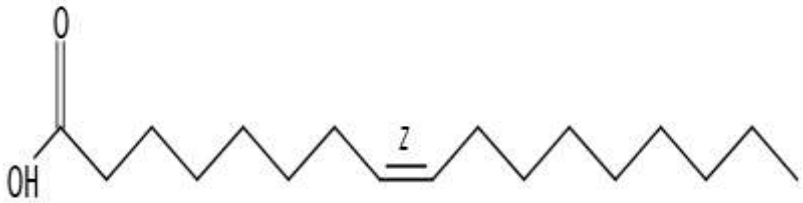
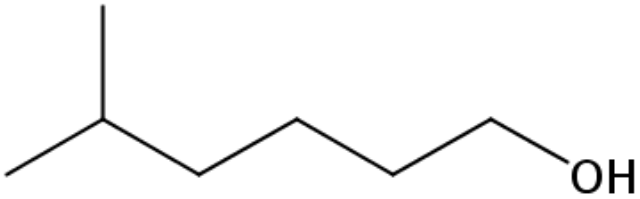
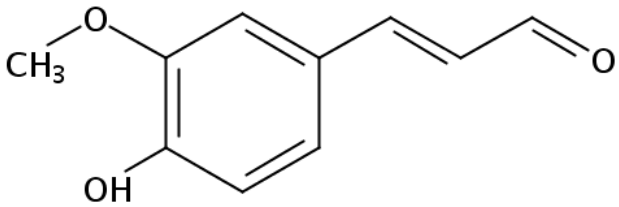
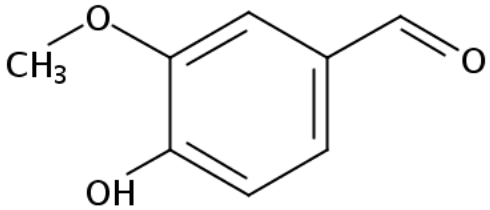
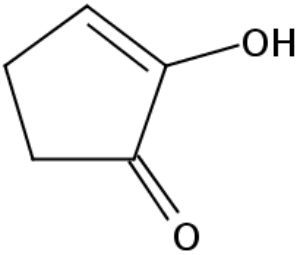
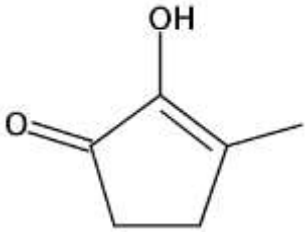
VEBER, D. F. et al. Molecular properties that influence the oral bioavailability of drug candidates. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 45, n. 12, p. 2615–2623, 2002.

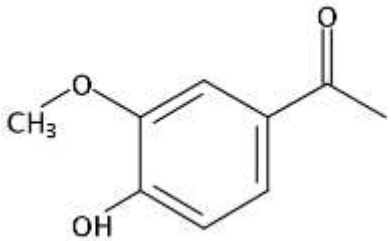
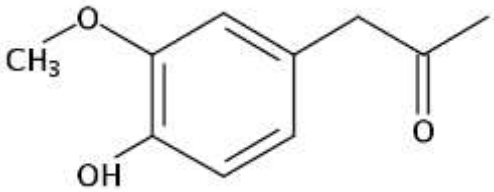
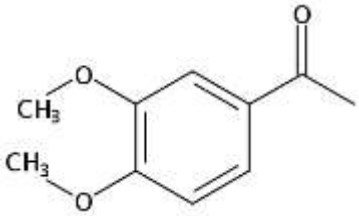
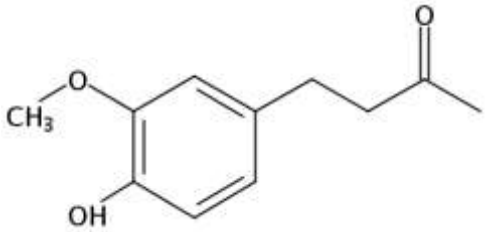
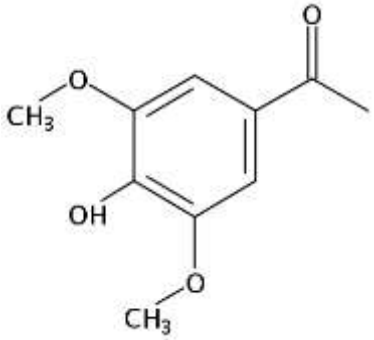
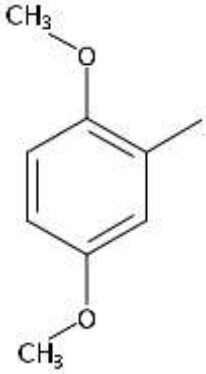
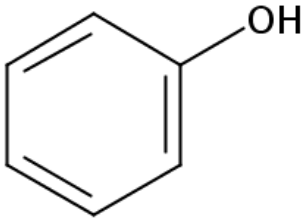
WOOD, A. **Compendium of Pesticide Common Names**. Disponível em: <http://www.alanwood.net/pesticides/>. Acesso em: 13 nov. 2016.

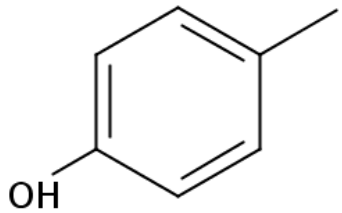
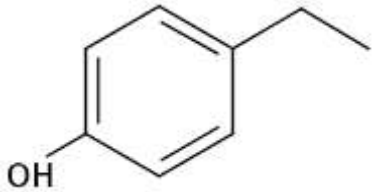
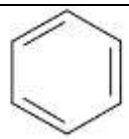
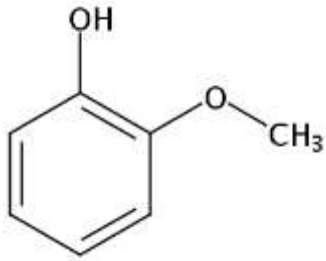
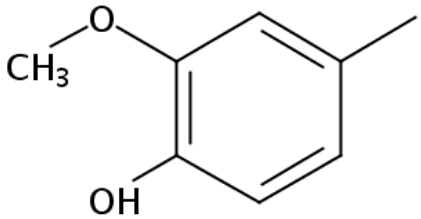
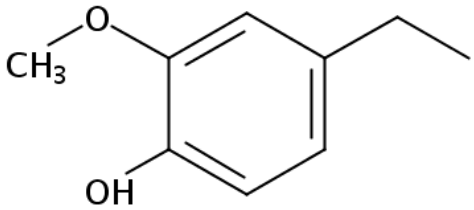
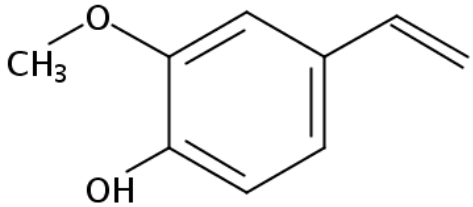
YANG, E. et al. Chemical composition and potential bioactivity of volatile from fast pyrolysis of rice husk. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 394–400, 2015.

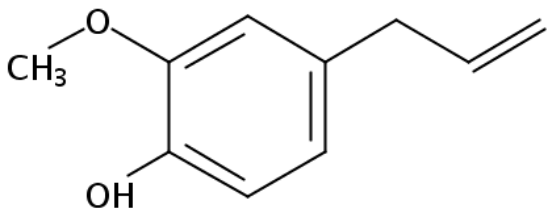
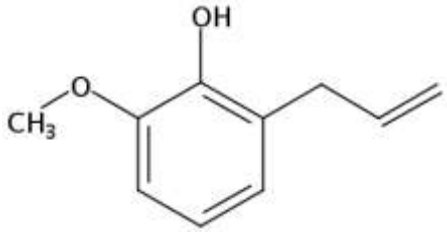
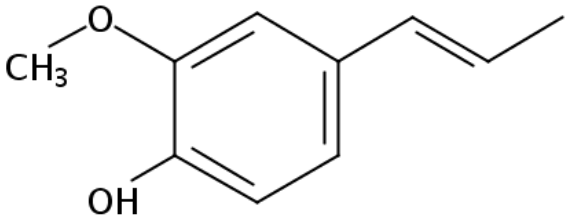
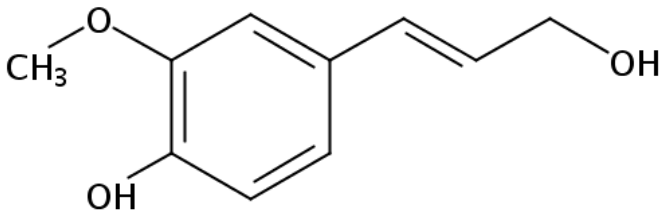
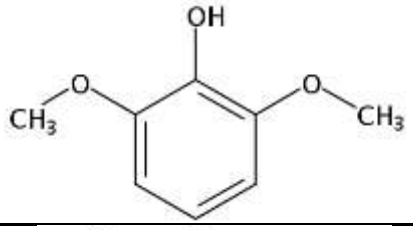
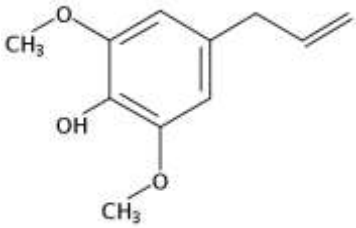
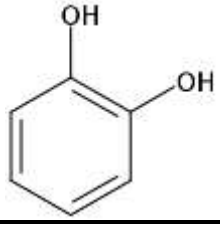
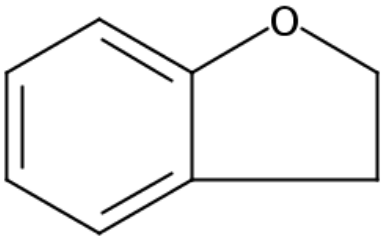
8 Apêndice I

Compostos de estudo e suas estruturas moleculares.

COMPOSTO (ID)	ESTRUTURA
ácido hexadecanoico (101)	
ácido 8-heptadecenoico (102)	
5-metil-1-hexanol (201)	
3-(p-hidroxi-m-metoxifenil)-2-propenal (301)	
4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído (302)	
2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona (401)	
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona (402)	

1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-etanona (403)	
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona (404)	
1-(3,4-dimetoxifenil)-etanona (405)	
4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-butanona (406)	
1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona (407)	
2,5-dimetoxitolueno (501)	
Fenol (601)	

p-cresol (602)	
p-etilfenol (603)	
dimetilfenóis (604)	
2-metoxifenol (605)	
4-metil-2-metoxifenol (606)	
4-etil-2-metoxifenol (607)	
2-metoxi-4-vinilfenol (608)	

4-alil-2-metoxifenol (609)	
2-alil-6-metoxifenol (610)	
cis-2-metoxi-4-propenilfenol (611)	
4-(3-hidroxi-1-propenil)- 2-metoxifenol (612)	
2,6-dimetoxifenol (613)	
4-alil-2,6-dimetoxifenol (614)	
1,2-benzenodiol (615)	
2,3-dihidro-benzofurano (701)	

9 Anexo A

Resultados completos das análises do bio-óleo feitas por RAYMUNDO (2016).

EXPERIMENTO	1	3	5	4	2	8	9	10	6	7
TEMPERATURA [°C]	450	525	525	525	600	450	525	525	525	600
RENDIMENTO	14,9%	25,5%	28,2%	29,9%	43,3%	5,4%	31,4%	28,9%	37,4%	39,3%
ÁCIDO CARBOXÍLICO	**0,89**	**3,70**	**3,95**	**2,51**	**1,61**	**7,70**	**3,43**	**2,69**	**5,40**	**1,59**
ácido 4-hidroxi-3-metoxi-benzenoacético							0,14			
ácido hexadecanóico	0,89	2,38	2,35	1,56	1,14	4,34	2,02	1,74	3,25	1,11
		1,32	1,60	0,95	0,47	2,99	1,27	0,95	2,14	0,48
ácido octadecanoico				0,00		0,37			0,02	
ÁLCOOL	**0,48**	**0,00**	**0,41**	**0,26**	**0,00**	**0,77**	**0,00**	**0,29**	**0,19**	**1,89**
5-metil-1-hexanol										1,89
3,3,6-trimetil-1,5-heptadien-4-ol									0,07	
1-nonen-3-ol	0,48					0,22				
trans-2-nonen-1-ol				0,01						
4,8-dimetil-1-nonanol			0,41	0,16				0,29	0,06	
(Z,Z)-2-(9,12-octadecadieniloxi)-etanol						0,55				
1-octen-3-ol				0,10					0,06	
ALDEÍDO	**10,53**	**7,70**	**9,12**	**7,15**	**7,52**	**5,41**	**6,42**	**6,50**	**6,58**	**5,95**
5-metil-furfural		0,11		0,49	0,73	0,07	0,68	0,20	0,29	
nonanal							0,16		0,02	
5-(hidroximetil)-2-furaldeído		1,26		0,06		0,53	0,78		0,06	
3-etoxi-4-hidroxi-benzaldeído	0,41			0,58		0,56	0,44	0,54	0,16	1,14
4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeído	0,47	0,64	0,50	0,55	0,31	0,42	0,61	0,13	0,34	0,14
3-(p-hidroxi-m-metoxifenil)-2-propenal	5,31		4,50	1,48	3,43			2,92	2,82	
4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído	4,34	5,69	4,12	4,00	3,05	3,83	3,75	2,71	2,89	4,67
CETONA	**9,49**	**11,13**	**10,81**	**12,20**	**8,86**	**10,01**	**11,09**	**11,10**	**10,33**	**13,75**
2(5H)-furanona							0,16			
2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona		0,56	1,49	1,46	1,11	2,04		2,69	1,90	5,19
5-metil-2(5H)-furanona	1,08			0,17	0,20	0,06	3,10		0,03	
3-metil-2,5-furandiona									0,01	
2-metil-3-pentanona		0,03								
1-acetiloxi-2-butanona							0,07			
3-metil-2-ciclopenten-1-ona				0,09	0,30				0,05	
3-metil-2(5H)-furanona		0,25								
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	2,90	3,47	3,31	3,65	2,99	1,91	2,75	2,88	2,94	4,28
2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona		0,10		0,05	0,24		0,09		0,13	
3,5-octadien-2-ona				0,04					0,03	
1-(2-furil)-2-hidroxi-etanona							0,38			
3-hidroxi-2-metil-4-pirona	0,31	0,45	0,52	0,44	0,32	0,28	0,31	0,10	0,29	0,10
3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	0,40	0,42		0,51		0,37	0,30	0,39	0,02	0,30
5-hidroxi-2-(hidroximetil)-4H-piran-4-ona				0,05				0,19	0,02	
3,5-dihidroxi-2-metil-4H-piran-4-ona				0,03			0,10			
2,3-dihidro-1H-inden-1-one					0,23					
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-etanona	1,31	2,02	1,44	1,75	1,69	1,24	1,50	1,14	1,24	1,24
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona	1,99	2,54	1,90	1,95	0,92	1,99	1,81	1,52	1,57	1,17

3-etilfenol				1,00	2,75	0,95			0,25	1,84
4-etilfenol	0,95	2,09	1,54	0,27			1,21	0,86	1,02	
3-isopropilfenol					0,62					
CRESOL										
2-metilfenol		0,11		0,07			0,13		0,01	0,55
4-metilfenol		0,95		0,45	0,91	0,17	0,63	0,22	0,40	1,11
3-metilfenol			0,60		2,55				0,13	
4-alilfenol					0,49					
4-propilfenol					0,09					
GUAIACOL										
2-metoxifenol	5,81	6,05	6,28	8,86	5,34	4,44	6,38	7,55	7,96	6,42
4-metil-2-metoxifenol	3,62	5,17	4,41	5,90	4,43	2,46	4,38	4,63	5,32	4,74
4-etil-2-metoxifenol	1,85	2,35	2,18	2,18		1,59	1,89	1,61	2,31	1,21
2-metoxi-4-vinilfenol	11,69	6,67	10,45	8,11	9,23	10,15	10,19	14,77	11,76	8,75
4-alil-2-metoxifenol	2,11	2,64	2,47	2,45	1,98	1,54	1,98	2,00	2,51	1,33
2-metoxi-4-propilfenol	0,42	0,44	0,46	0,41	0,27	0,25	0,25	0,32	0,43	0,10
2-alil-6-metoxifenol			1,71							5,52
cis-2-metoxi-4-propenilfenol	1,54	1,35		1,28	1,13	1,01	1,40	0,95	1,48	0,57
trans-2-metoxi-4-propenilfenol	11,65	9,97	10,16	8,88	6,63	8,04	8,80	9,52	10,04	
4-(3-hidroxi-1-propenil)- 2-metoxifenol			0,70	0,60	0,48	0,61	0,29	0,46	0,14	1,20
SIRINGOL										
2,6-dimetoxifenol	2,82	3,27	3,02	2,47	1,46	1,79	2,36	1,73	2,20	1,49
4-alil-2,6-dimetoxifenol		0,57	0,29	0,27	0,29	0,36	0,47	0,17	0,37	
CATECOL										
1,2-benzenodiol		1,32		0,14	0,34	0,43	1,56		0,11	2,16
3-metoxi-1,2-benzenodiol							0,23		0,03	0,80
4-metil-1,2-benzenodiol					0,50					0,63
FURANO	**15,17**	**8,31**	**13,56**	**10,47**	**17,73**	**16,05**	**14,30**	**17,36**	14,28	**16,63**
2,3-dihidro-benzofurano	15,17	8,31	13,56	10,47	17,73	16,05	14,30	17,36	14,28	16,63
NI	**20,15**	**24,69**	**16,68**	**22,71**	**20,16**	**25,14**	**21,82**	**16,45**	15,79	**19,56**