



Faculdade de Ciências

Departamento de Química

Licenciatura em Química Industrial

Trabalho de Licenciatura

**Estudo do «Alcatrão e Vinagre da Madeira» obtidos por
pirólise das espécies *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e
Trichilia emetica.**

Autor: Rogério José Matsinhe

Maputo, Agosto de 2024



Faculdade de Ciências

Departamento de Química

Licenciatura em Química Industrial

Trabalho de Licenciatura

**Estudo do «Alcatrão e Vinagre da Madeira» obtidos por
pirólise das espécies *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e
Trichilia emetica.**

Autor: Rogério José Matsinhe

Supervisor: Doutor Óscar Nhabanga

Co-Supervisor: Mestre Isménio Nhaca

Maputo, Agosto de 2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe **Maria de Fátima Matusse Matsinhe** (em memória) pelo amor e grandes valores transmitidos durante os poucos anos de convivência passados ao seu lado.

Ao meu Pai **José Pechiço Matsinhe** pelos ensinamentos, conselhos e apoio oferecidos durante todo o trajecto da minha vida.

Aos meus irmãos **Verónica Fotine, Hélio, Rosalina, Mónica, Alberto e Ernesty Matsinhe** que tanto partilharam o seu amor no seio familiar e apoiaram-me em todo o trajecto da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Expresso a minha gratidão a DEUS, que foi a minha fonte de força e inspiração durante a elaboração deste trabalho, minha trajetória académica e trajetória de vida. Sua presença em minha vida ajudou a superar as dificuldades e a encontrar o caminho certo para alcançar meus objectivos.

Aos meus Supervisores Prof. Doutor Óscar Nhabanga e Mestre Isménio Nhaca pela oportunidade e paciência partilhada durante a elaboração deste trabalho. Ao Prof. Doutor François Munyemana, pela revisão do trabalho.

A todos professores e funcionários do departamento de Química, que de forma directa ou indirecta contribuíram para a minha formação e partilharam a sua amizade e apoio, em especial ao Prof. Doutor Paulino Muteto, ao Mestre Jaime Cumbe, ao Mestre Silvestre Muiambo, ao Prof. Doutor Alcides Siteo, a Mestre Amélia Furvela, a Mestre Argentina Munguno e ao Sr. Ramiro.

Ao meu pai Pai José Pechiço Matsinhe pelos sacrifícios feitos para a minha formação académica e pessoal. Aos meus irmãos Verónica Fotine, Hélio, Rosalina, Mónica, Alberto e Ernesty Matsinhe, pelo grande apoio na trajetória académica e a todo o resto da grande que Família tenho.

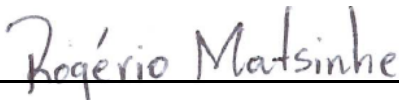
A turma de Química Industrial e Ambiental de 2019 pela partilha de desafios, aprendizados e amizade durante a formação académica, em especial a Ricardo Lacerda, Hodília Carolina, Samusone Maveneca, Elton Valoi, Alexandre Muchanga e Arthur Bila. Aos meus amigos de longa data Henrique Matavele, Paulo Zacarias, Gustavo Cumbi e Samuel Nhamuchua pelo apoio e amizade, e a Epfânia Ranel pelo companheirismo e apoio.

A todos os outros que de forma directa ou indirecta apoiaram-me e não foram aqui mencionados.

DECLARAÇÃO SOB COMPROMISSO DE HONRA

Eu Rogério José Matsinhe, declaro por minha honra que o presente trabalho de licenciatura é o resultado da minha investigação e nunca foi apresentado para obtenção de nenhum grau académico, estando apresentadas durante o texto e nas referências bibliográficas todas as fontes por mim consultadas.

O Autor



(Rogério José Matsinhe)

Maputo, Agosto de 2024

Epígrafe

*E se algum de vós tem falta de sabedoria,
peça-a a Deus, que a todos dá liberalmente.
Peça-a, porém, com fé, não duvidando;
porque o que duvida é semelhante a onda do mar,
que é levada pelo vento e lançada de uma para a outra parte.
(Tiago 1:5,6)*

*A Ciência e a Vida cotidiana
não podem e não devem ser separadas.
(Rosalind Franklin)*

*Não é na Ciência que está a felicidade,
mas sim na aquisição da Ciência.
(Edgar Allan Poe)*

Resumo

A biomassa lignocelulósica tem sido usada parcialmente ou como a única fonte de calor pelas indústrias de micro a grande dimensão, assim como nos domicílios no nosso País. A Pirólise lenta/carbonização da Madeira caracteriza-se pela produção do Carvão vegetal, Gases não Condensáveis e pela produção do Alcatrão e Vinagre da Madeira. Como uma das formas de poder prevenir a contaminação do meio ambiente e reaproveitar o Alcatrão e Vinagre da Madeira. No presente trabalho fez-se a extração do Alcatrão e Vinagre da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* e aplicou-se o teste estatístico ANOVA e teste de TUKEY para verificar a diferença significativa entre elas. Pelas técnicas de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa identificou-se os componentes voláteis e semi-voláteis do Alcatrão e Vinagre da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora* e pela Análise Termogravimétrica caracterizou-se a Casca e a Madeira de *Corymbia citriodora*. Os resultados obtidos da extração foram de $(21,93 \pm 1,90)\%$, $(19,44 \pm 2,36)\%$ e $(14,95 \pm 2,23)\%$ para a Casca de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* respectivamente e de $(22,75 \pm 2,26)\%$, $(25,72 \pm 4,28)\%$ e $(23,41 \pm 3,53)\%$ para a Madeira de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* respectivamente. Os rendimentos entre as Cascas de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* são significativamente diferentes, e os rendimentos entre as Madeiras de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* não são significativamente diferentes. Nas curvas de termogravimetria derivada verificou-se uma grande perda de massa de $\sim 40,7\%$ para a Casca e $\sim 58,02\%$ para a Madeira de *Corymbia citriodora* sendo que o maior pico de perda de massa foi na temperatura de ~ 350 °C para ambas amostras. Foram identificados no alcatrão vegetal da Casca de *Corymbia citriodora* alcanos de cadeia longa, derivados do ácido ftálico, derivado do Pirocatecol e biciclo. No alcatrão da Madeira de *Corymbia citriodora* foram identificados derivados de Fenol, Pirocatecol e derivados, Guaiacol e derivado, derivados de Benzeno, Cetonas, Ésteres e composto nitrogenado. Para o Vinagre bruto da Casca de *Corymbia citriodora*, foram identificados compostos Nitrogenados, derivados de Furano, Guaiacol e derivados, derivado de ácido fosfónico, Cetona, Ácido carboxílico e Siringol. No Vinagre bruto da Madeira de *Corymbia citriodora* foram identificados Derivados de furano, Cetonas, Siringol e derivado, Guaiacol e derivados e Derivados de benzeno. O alcatrão da Casca e o da Madeira de *Corymbia citriodora* mostraram-se diferentes, e não foi possível comparar o Vinagre Bruto obtido da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora*.

Palavras-Chave: Pirólise, Biomassa lignocelulósica, Alcatrão e Vinagre da Madeira.

Abstract

Lignocellulosic biomass has been used partially or as the only source of heat by micro to large scale industries, as well as in households in our country. Slow Pyrolysis/Carbonization of wood is characterized by the production of charcoal, non-condensable gases and to produce Tar and Vinegar Wood. As one of the ways to prevent environmental contamination and reuse of Tar and Vinegar Wood, in the present work, Tar and Vinegar were extracted from the bark and wood of *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* and *Trichilia emetica* and the ANOVA and TUKEY statistical tests were applied to verify the significant difference between them. Through Gas Chromatography techniques coupled to Mass Spectrometry the volatile and semi-volatile components of Tar and Vinegar from the Bark and Wood of *Corymbia citriodora* were identified and by Thermogravimetric Analysis the Bark and Wood of *Corymbia citriodora* were characterized. The results obtained from the extraction were $(21.93 \pm 1,90)\%$, $(19.44 \pm 2,36)\%$ and $(14,95 \pm 2,23)\%$ for the Bark of *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* and *Trichilia emetica* respectively and $(22,75 \pm 2,26)\%$, $(25,72 \pm 4,28)\%$ and $(23,41 \pm 3,53)\%$ for *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* and *Trichilia emetica* wood respectively. The yields between the bark of *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* and *Trichilia emetica* are significantly different, and the yields between the wood of *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* and *Trichilia emetica* are not significantly different. In the derived thermogravimetry curves, there was a large mass loss of $\sim 40.7\%$ for the bark and $\sim 58.02\%$ for the wood of *Corymbia citriodora*, with the largest mass loss peak being at a temperature of ~ 350 °C for both samples. Long-chain alkanes, derivatives of phthalic acid, derivatives of Pyrocatechol and bicycle, were identified in the vegetable tar from the bark of *Corymbia citriodora*. In the tar wood of *Corymbia citriodora*, Phenol derivatives, Pyrocatechol and derivatives, Guaiacol and derivatives, Benzene derivatives, Ketones, Esters and nitrogenous compounds were identified. For raw vinegar from the bark of *Corymbia citriodora*, nitrogenous compounds were identified, derived from Furan, Guaiacol and derivatives, derived from phosphonic acid, Ketone, Carboxylic acid and Syringol. Furan derivatives, Ketones, Syringol and derivatives, Guaiacol and derivatives and Benzene derivatives were identified in raw vinegar from *Corymbia citriodora* wood. The tar from the bark and the wood of *Corymbia citriodora* were different, and it was not possible to compare the Raw Vinegar obtained from the bark and wood of *Corymbia citriodora*.

Keywords: Pyrolysis, Lignocellulosic biomass, Tar and Vinegar Wood.

Índice Geral

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
Epígrafe	iv
Resumo	v
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Perguntas de pesquisa	2
1.2. Justificativa	2
1.3. Objectivos	3
1.3.1. Objectivo geral	3
1.3.2. Objectivos específicos	3
1.4. Metodologia	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Biomassa	5
2.1.1. Biomassa vegetal	5
2.1.1.1. Biomassa lignocelulósica	5
2.1.1.2. Celulose	6
2.1.1.3. Hemicelulose	6
2.1.1.4. Lignina	7
2.1.1.5. Extractivos e cinzas	8
2.1.1.6. Holocelulose	9
2.1.2. Estrutura da Madeira	9
2.1.2.1. Casca	9
2.1.2.2. Alburno e Cerne	10
2.2. <i>Corymbia citriodora</i>	11
2.2.1. Identificação e Taxonomia	11
2.2.2. Ocorrência	12
2.2.3. Caracterização da Casca e da Madeira	12
2.3. <i>Mangifera indica</i>	13
2.3.1. Identificação, Origem e Taxonomia	13
2.3.2. Ocorrência	13
2.3.3. Caracterização da Casca e Madeira	14

2.4.	<i>Trichilia emetica</i>	14
2.4.1.	Identificação, Origem e Taxonomia	14
2.4.2.	Ocorrência	15
2.4.3.	Caracterização da Casca e da Madeira	15
2.5.	Carbonização ou Pirólise	15
2.5.1.	Productos de pirólise de biomassa lignocelulósica (Madeira)	16
2.5.1.1.	Carvão vegetal	16
2.5.1.2.	Gases Condensáveis	16
2.5.1.3.	Gases não condensáveis	17
2.5.2.	Factores que influenciam no rendimento dos produtos da pirólise	17
2.5.3.	Tipos de pirólise	17
2.5.3.1.	Pirólise lenta	18
2.5.3.2.	Pirólise intermediária	18
2.5.3.3.	Pirólise rápida	18
2.6.	Produção do Carvão vegetal	18
2.7.	Alcatrão e Vinagre da Madeira ou Extrato Pirolenhoso	21
2.7.1.	Composição química	23
2.7.2.	Aspectos ambientais e reaproveitamento	25
2.8.	Técnicas de caracterização	26
2.8.1.	Análise Cromatográfica GC-MS	26
2.8.2.	Análise Termogravimétrica e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)	26
3.	PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1.	Colheita e tratamento de amostras	27
3.2.	Materiais, Equipamentos e Reagentes	27
3.3.	Extração do Alcatrão e Vinagre da Madeira	28
3.3.1.	Obtenção do Vinagre bruto da Madeira	29
3.3.2.	Obtenção do Alcatrão vegetal e Carvão vegetal	29
3.4.	Leitura do pH do Vinagre Bruto	29
3.5.	Análise TG/DTG da Casca e da Madeira de <i>Corymbia citriodora</i>	30
3.6.	Análise do Alcatrão e Vinagre Bruto da Madeira por GC-MS	30
3.6.1.	Extração dos componentes da fração solúvel do Alcatrão, da Casca e da Madeira de <i>Corymbia citriodora</i>	30
3.6.2.	Extração dos componentes do Vinagre Bruto da Casca e da Madeira de <i>Corymbia citriodora</i>	30

3.6.3. Condições de análise por GC-MS do Alcatrão e Vinagre da Madeira de <i>Corymbia citriodora</i>	30
3.6.3.1. Alcatrão vegetal	30
3.6.3.2. Vinagre bruto	31
3.7. Análise estatística dos dados	31
4. RESULTADOS	32
4.1. Extração do AVM da Casca e da Madeira e leitura do pH do Vinagre bruto de <i>Corymbia citriodora</i>	32
4.2. Análise TG/DTG da Casca e da Madeira de <i>Corymbia citriodora</i>	33
4.3. Resultados da Análise por GC-MS	34
5. DISCUSSÃO	41
6. CONCLUSÕES E RECOMENDACÕES	49
6.1. Conclusões	49
6.2. Recomendações	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
Anexos	a

Índice de tabelas

Tabela 1. Composição química da Casca e da Madeira de Choupo	11
Tabela 2. Características das condições operacionais e distribuição de produtos para diferentes tipos de pirólise	18
Tabela 3. Propriedades físicas do Vinagre da Madeira bruto..	22
Tabela 4. Rendimento gravimétrico dos produtos de pirólise laboratorial e valores de pH do Vinagre bruto da Casca e da Madeira das diferentes espécies em estudo.	32
Tabela 5. Compostos identificados na fração solúvel do alcatrão da Casca e os respectivos tempos de retenção.	34
Tabela 6. Compostos identificados na fração solúvel do alcatrão da Madeira, e os respectivos tempos de retenção.	36
Tabela 7. Compostos identificados no Vinagre bruto da Casca, e os respetivos tempos de retenção.	38
Tabela 8. Compostos identificados no Vinagre bruto da Madeira, e os respetivos tempos de retenção.	39

Índice de figuras

Figura 1. Maiores constituintes da biomassa.	6
Figura 2. Monómero da celulose.	6
Figura 3. Estrutura química fundamental das unidades de açúcar na hemicelulose.	7
Figura 4. Estrutura típica do mamano	7
Figura 5. Unidades estruturais básicas da lignina.	8
Figura 6. Estrutura química da lignina.	8
Figura 7. Seção transversal de um tronco de árvore	9
Figura 8. Imagem ilustrativa de <i>Corymbia citriodora</i> e sua classificação taxonómica.	12
Figura 9. Árvore da <i>Mangifera indica</i> e sua classificação taxonómica.	13
Figura 10. Árvore da <i>Trichilia emetica</i> e sua classificação taxonómica.	14
Figura 11. Ilustração da pirólise de uma partícula de biomassa.	16
Figura 12. Carvão vegetal.	19
Figura 13. Fornos de produção do carvão vegetal.	20
Figura 14. Forno utilizado para a produção do carvão vegetal em algumas regiões de Moçambique.).	20
Figura 15. Vinagre da Madeira bruto	22
Figura 16. Fluxograma de obtenção do Alcatrão vegetal e Vinagre bruto.	22
Figura 17. Balanço mássico do fracionamento primário do Alcatrão vegetal	23
Figura 18. Exemplo de estrutura de Guaiacol e alguns dos seus derivados.	24
Figura 19. Exemplo de estrutura de Siringol e alguns dos seus derivados	24
Figura 20. Exemplo de estrutura de Pirocatecol e seus derivados	24
Figura 21. Exemplo de alguns compostos nitrogenados encontrados no AVM	25
Figura 22. Exemplo de alguns dos compostos poliaromáticos.	25
Figura 23. A figura 24 ilustra de forma esquemática e resumida a metodologia empregada na fase laboratorial do trabalho.	28
Figura 24. Esquema de pirólise laboratorial.	29
Figura 25. Curvas da análise TG e DTG da Casca de <i>Corymbia citriodora</i> .	33
Figura 26. Curvas da análise TG e DTG da Madeira de <i>Corymbia citriodora</i> .	33
Figura 27. Cromatograma do Alcatrão solúvel da Casca de <i>Corymbia citriodora</i> .	34
Figura 28. Compostos identificados no Alcatrão de Casca de <i>Corymbia citriodora</i> .	35
Figura 29. Cromatograma do Alcatrão solúvel da Madeira de <i>Corymbia citriodora</i> .	35
Figura 30. Compostos identificados no Alcatrão da Madeira de <i>Corymbia citriodora</i> .	37
Figura 31. Cromatograma do Vinagre bruto da Casca de <i>Corymbia citriodora</i> .	37
Figura 32. Compostos identificados no Vinagre bruto da Casca de <i>Corymbia citriodora</i> .	38
Figura 33. Cromatograma do Vinagre bruto da Madeira de <i>Corymbia citriodora</i> .	39
Figura 34. Compostos identificados no Vinagre bruto da Madeira de <i>Corymbia citriodora</i> .	40

Índice de Anexos

Tabela A-1. Obtenção do AVM e Carvão vegetal da Casca e da Madeira de <i>Corymbia citriodora</i> .	b
Tabela A-2. Balanço mássico dos produtos de pirólise laboratorial da Casca e da Madeira de <i>Corymbia citriodora</i> .	c
Tabela A-3. Rendimento gravimétrico dos produtos de pirólise laboratorial da Casca e da Madeira de <i>Corymbia citriodora</i> .	c
Tabela A-4. Tratamento estatístico dos dados obtidos na pirólise laboratorial da Casca e da Madeira de <i>Corymbia citriodora</i> .	d
Tabela A-5. Obtenção do AVM e Carvão vegetal da Casca e da Madeira de <i>Mangifera indica</i> .	d
Tabela A-6. Balanço mássico dos produtos de pirólise laboratorial da Casca e da Madeira de <i>Mangifera indica</i> .	d
Tabela A-7. Rendimento gravimétrico dos produtos de pirólise laboratorial da Casca e da Madeira de <i>Mangifera indica</i> .	e
Tabela A-8. Tratamento estatístico dos dados obtidos na pirólise laboratorial da Casca e da Madeira de <i>Mangifera indica</i> .	e
Tabela A-9. Obtenção do AVM e Carvão vegetal da Casca e da Madeira de <i>Trichilia emetica</i> .	e
Tabela A-10. Balanço mássico dos produtos de pirólise laboratorial da Casca e da Madeira de <i>Trichilia emetica</i> .	f
Tabela A-11. Rendimento gravimétrico dos produtos de pirólise laboratorial da Casca e da Madeira de <i>Trichilia emetica</i> .	f
Tabela A-12. Tratamento estatístico dos dados obtidos na pirólise laboratorial da Casca e da Madeira de <i>Trichilia emetica</i> .	f
Tabela A-13. Rendimento em AVM das Cascas de <i>Corymbia citriodora</i> , <i>Mangifera indica</i> e <i>Trichilia emetica</i> .	g
Tabela A-14. ANOVA de rendimento gravimétrico em AVM das Cascas.	g
Tabela A-15. Teste de Tukey para comparação de %AVM entre as Cascas.	g
Tabela A-16. Rendimento em AVM <i>Corymbia citriodora</i> , <i>Mangifera indica</i> e <i>Trichilia emetica</i> .	h
Tabela A-17. ANOVA de rendimento gravimétrico em AVM.	h
Tabela A-18. Rendimento em Carvão vegetal de Casca de <i>Corymbia citriodora</i> , <i>Mangifera indica</i> e <i>Trichilia emetica</i> .	h
Tabela A-19. ANOVA de rendimento em Cv das Cascas.	h
Tabela A-20. Teste de Tukey para comparação de % Cv entre as Cascas.	i
Tabela A-21. Rendimento em Carvão vegetal de Madeira de <i>Corymbia citriodora</i> , <i>Mangifera indica</i> e <i>Trichilia emetica</i> .	i
Tabela A-22. ANOVA de rendimento em Cv das Madeiras.	i
Tabela A-23. Teste de Tukey para comparação de % Cv entre as Madeiras.	i

Tabela A-24. Rendimento em GnC de Casca de <i>Corymbia citriodora</i> , <i>Mangifera indica</i> e <i>Trichilia emetica</i> .	j
Tabela A-25. ANOVA de rendimento em GnC das Cascas.	j
Tabela A-26. Teste de Tukey para comparação de % GnC entre as Cascas.	j
Tabela A-27. Rendimento em GnC de Madeira de <i>Corymbia citriodora</i> , <i>Mangifera indica</i> e <i>Trichilia emetica</i> .	j
Tabela A-28. ANOVA de rendimento em GnC das Madeiras.	k
Tabela A-29. Teste de Tukey para comparação de % GnC entre as Madeiras.	k
Tabela A-30. Resultado da medição de pH do Vinagre bruto da Casca e da Madeira de <i>Corymbia Citriodora</i> , <i>Mangifera indica</i> e <i>Trichilia emetica</i> .	k
Tabela A-31. Tratamento estatístico dos dados obtidos na medição de pH do Vinagre bruto da Casca e da Madeira de <i>Corymbia Citriodora</i> , <i>Mangifera indica</i> e <i>Trichilia emetica</i> .	k
Tabela A 32. Valores de pH do Vinagre bruto das Cascas de <i>Corymbia citriodora</i> , <i>Mangifera indica</i> e <i>Trichilia emetica</i> .	l
Tabela A-33. ANOVA de pH para Casca.	l
Tabela A-34. Teste de Tukey para comparação de pH do Vinagre bruto entre as Cascas.	l
Tabela A-35. Valores de pH do Vinagre bruto das Madeiras de <i>Corymbia citriodora</i> , <i>Mangifera indica</i> e <i>Trichilia emetica</i> .	l
Tabela A-36. ANOVA de pH para Madeira.	m
Tabela A-37. Teste de Tukey para comparação de pH do Vinagre bruto entre as Madeiras.	m

Figura A- 1. <i>Corymbia citriodora</i> , <i>Mangifera indica</i> e <i>Trichilia emetica</i> , respectivamente da esquerda a direita.	m
Figura A- 2. Madeira de <i>Corymbia citriodora</i> , <i>Mangifera indica</i> e <i>Trichilia emetica</i> , respectivamente da esquerda a direita.	m
Figura A- 3. Casca de <i>Corymbia citriodora</i> , <i>Mangifera indica</i> e <i>Trichilia emetica</i> , respectivamente da esquerda a direita.	n
Figura A- 4. Pirólise Laboratorial.	n
Figura A- 5. Alcatrão vegetal gerado pela pirólise laboratorial.	n
Figura A- 6. Dissolução do Alcatrão vegetal por agitação.	o
Figura A- 7. Vinagre bruto obtido pela pirólise laboratorial.	o
Figura A- 8. Fracção solúvel do Alcatrão vegetal em metanol.	o
Figura A- 9. Alcatrão vegetal. (1) - Fracção solúvel, (2) - Fracção insolúvel.	p
Figura A- 10. Carvão vegetal obtido da Casca de <i>C. citriodora</i> , <i>M. indica</i> e <i>T. emetica</i> da esquerda a direita.	p
Figura A- 11. Carvão vegetal obtido da Madeira de <i>C. citriodora</i> , <i>M.indica</i> e <i>T. emetica</i> da esquerda a direita.	p

Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos

AVM - Alcatrão e Vinagre da Madeira

COV's - Compostos Orgânicos Voláteis

GC - Gases Condensáveis

GnC- Gases não Condensáveis

GC-MS - Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa

GC - Cromatografia Gasosa

MS - Espectrometria de Massa

TG - Termogravimetria

TGA - Análise Termogravimétrica

DTG - Termogravimetria Derivada

FTIR - Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier

GPC - Espectroscopia de Permeação em Gel

NMR - Ressonância Magnética Nuclear

rpm - Rotações por minuto

mL- mililitro

RT- Tempo de Retenção

cSt - centistokes

VB - Vinagre Bruto

FAO- Food and Agriculture Organization

DEHP- bis(2-etilhexil) ftalato

PVC- Policloreto de vinil

% AVM – Rendimento gravimétrico em Alcatrão e Vinagre da Madeira

% GnC – Rendimento gravimétrico em gases não condensáveis

% Cv - Rendimento gravimétrico em carvão vegetal

MeOH – Metanol

1. INTRODUÇÃO

A demanda da biomassa lignocelulósica no sector industrial tanto quanto no sector doméstico surge pela necessidade de obtenção de energia. Segundo estimativas da FAO (2005), aproximadamente 61 mil hectares de florestas nativas são exploradas, anualmente, somente para a obtenção de lenha e produção de carvão vegetal (como citado em Shimizu, 2006). Em grandes cidades, como a capital do País (Maputo), na maioria dos domicílios utiliza-se o carvão vegetal como principal fonte de energia para cozinhar. Isto significa que, em zonas rurais estes produtos são praticamente a única fonte de energia para preparação dos alimentos. Nos sectores industriais, espécies com alta densidade são usadas para produzir o carvão vegetal com alto poder calorífico, como é o caso da *Corymbia citriodora*. Porém nas zonas urbanas e rurais, a lenha obtida para produzir o carvão, ou o seu uso directo em domicílios para obter energia, nem é sempre de alta densidade como é o caso da *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* (Shimizu, 2006).

O carvão vegetal é um combustível produzido de fontes renováveis, sendo que o seu processo de produção consiste da degradação parcial da Madeira, denominada carbonização. Este processo é uma parte da conversão termoquímica da pirólise (Cosmo *et al.*, 2020; L. dos R. Oliveira, 2019). A pirólise é o processo que ocorre com a geração de produtos gasosos, líquidos e sólidos. A quantidade e a natureza desses produtos dependem de vários factores e variáveis, como da composição lignocelulósica da Madeira, o tempo de aquecimento da biomassa, a taxa de aquecimento, a temperatura final de aquecimento, o tempo de residência dos gases e muito mais (Alves, 2003; Basu, 2010).

O produto inicial da pirólise é feito de gases condensáveis e carvão sólido. O gás condensável pode se decompor ainda mais em gases não condensáveis (CO , CO_2 , H_2 e CH_4), líquido e carvão. Essa decomposição ocorre em parte por meio de reacções homogéneas em fase gasosa e em parte por meio de reacções térmicas heterogéneas em fase gasosa-sólida (Basu, 2010).

As substâncias voláteis geradas na carbonização da Madeira, ao serem condensadas, geram o Alcatrão e Vinagre da Madeira e os seus sinónimos incluem líquido pirolenhoso, óleos de pirólise, destilados de Madeira e muito mais. O Alcatrão e Vinagre da Madeira correspondem a uma mistura complexa de dezenas de constituintes, que podem ser aproveitados para diversas aplicações. Entre as diversas aplicações obtidas a partir do líquido pirolenhoso, destaca-se a produção de metanol, do ácido acético, e o uso como aditivo na produção de solventes, tintas, adesivos, alimentos, fibras sintéticas, cosméticos, fármacos, corantes,

plásticos, desinfetantes, vernizes, plastificantes, alimentos, impermeabilizantes, combustível (Alves, 2003; Loo *et al.*, 2008). O Alcatrão e Vinagre da Madeira, ao serem condensados, colectados e reaproveitados, contribuem na prevenção da contaminação da atmosfera e os demais compartimentos ambientais, (Oliveira, 2019; Vidal & da Hora, 2011).

As diferentes espécies de Madeira, como é o caso da *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*, possuem uma diferença na composição lignocelulósica. A extração e caracterização dos seus subprodutos voláteis da carbonização deve ser feita, com intuito de conhecer a sua composição química, uma vez que estes por não serem reaproveitados em certas regiões do mundo, como é o caso de Moçambique, escapam para o meio ambiente podendo afectar principalmente a saúde humana (Alves, 2003; Ascens *et al.*, 1980; Tique, 2006).

1.1. Perguntas de pesquisa

- Qual é a quantidade dos vapores libertados durante a carbonização da Madeira na obtenção do carvão vegetal?
- Porquê determinar a composição química dos vapores libertados durante a carbonização da Madeira na obtenção do carvão vegetal?

1.2. Justificativa

No processo de carbonização, a Madeira libera grandes quantidades de substâncias voláteis, que estão associados a diversos problemas ambientais, impactando a todos níveis tróficos e ecossistemas. Essas substâncias voláteis podem ser condensadas gerando o Alcatrão e Vinagre da Madeira.

O Alcatrão e Vinagre da Madeira é geralmente constituído por ácido acético, metanol, acetona, óleos de Madeira, alcatrão e entre outras substâncias (Chalermnan & Peerapan, 2009). A identificação e caracterização dos constituintes e reaproveitamento de parte dos subprodutos da carbonização da Madeira, é uma das formas de prevenção à contaminação atmosférica e os demais compartimentos ambientais. Como a participação dos mesmos no efeito estufa, pela formação do metano, na formação do ozono troposférico, e no contributo da deposição ácida, podendo estes fenómenos afetar a saúde humana e dos animais (Alves, 2003; Chalermnan & Peerapan, 2009; Connell, 2005).

E como uma das formas de prevenção à contaminação atmosférica e os demais compartimentos ambientais, os subprodutos da carbonização da Madeira podem ser utilizados

como matéria-prima para a produção de metanol, do ácido acético; como aditivo na produção de solventes, tintas, adesivos, alimentos, fibras sintéticas, cosméticos, fármacos, corantes, plásticos, desinfetantes, vernizes, plastificantes, alimentos, impermeabilizantes, refractários, pavimentação, combustível entre outros vários produtos comerciais (Alves, 2003).

1.3. Objectivos

1.3.1. Objectivo geral

- Analisar o Alcatrão e Vinagre da Madeira de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*.

1.3.2. Objectivos específicos

- Extrair por pirólise laboratorial o Alcatrão e Vinagre bruto da Casca e da Madeira da *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*;
- Comparar o rendimento em Alcatrão e Vinagre bruto entre as Cascas e entre as Madeiras de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*;
- Verificar as características térmicas da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora* por TG-DTG;
- Identificar a composição química do Alcatrão e Vinagre bruto da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora* por GC-MS;
- Comparar a composição química do Alcatrão e do Vinagre bruto entre a Casca e a Madeira de *Corymbia citriodora*.

1.4. Metodologia

Revisão bibliográfica

A elaboração da revisão bibliográfica teve como a principal ferramenta a pesquisa fundamentada em materiais publicados sobre o tema, como livros, artigos científicos, publicações periódicas e materiais disponíveis nas bases Web of Science, Scientific Electronic Library Online (SciELO), Google Académico, Elsevier e ScienceDirect com base nestes bancos de dados conceituados na área científica.

Trabalho de campo

O trabalho de campo constituiu em coleta de amostra na cidade de Maputo, nos bairros de Mavalane A e Maxaquene A.

Trabalho laboratorial

O trabalho laboratorial constituiu as seguintes etapas:

- Conservação da amostra;
- Tratamento da amostra;
- Organização dos reagentes, equipamentos e materiais necessários para análise;
- Extração e caracterização do anólito.

Tratamento dos resultados

O tratamento de resultados foi realizado através de tabelas, figuras, interpretação e discussão dos resultados em comparação com artigos de estudos similares.

Elaboração do relatório final

O relatório final foi elaborado tendo-se em consideração a revisão da literatura, tratamento dos resultados experimentais, obedecendo às regras de elaboração do relatório definidas na Faculdade de Ciências da UEM.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biomassa

Biomassa é qualquer matéria orgânica, não fóssil e biodegradável de origem biológica. A formação da biomassa está ligada directamente ou indirectamente à fotossíntese, e abrange todos os animais, plantas e microrganismos, assim como os derivados desta matéria orgânica e resíduos provenientes da agricultura, silvicultura, das indústrias e resíduos municipais (Basu, 2010; Wang & Luo, 2017).

A grande divisão da biomassa compreende nomeadamente em biomassa animal e em biomassa vegetal. A biomassa animal inclui todos animais e na sua maioria não é reaproveitada como fonte de calor, diferente da biomassa vegetal, que por ser de fonte renovável acaba sendo reaproveitada como fonte de energia (Basu, 2010).

2.1.1. Biomassa vegetal

A biomassa vegetal é formada directamente pela fotossíntese, sendo a conversão do dióxido de carbono atmosférico e água em carboidratos, pela radiação solar na presença da clorofila. A biomassa vegetal pode também ser dividida em dois grandes grupos, a biomassa vegetal virgem e a biomassa vegetal residual. A biomassa vegetal virgem inclui plantas aquáticas e terrestres, Madeira (lignocelulose) e vegetais (carboidratos). A biomassa vegetal residual inclui resíduos sólidos municipais, resíduos de culturas agrícolas, Madeira de demolição, serragem, Casca, folhas e muito mais (Basu, 2010).

2.1.1.1. Biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é composta maioritariamente por três tipos de biopolímeros que constituem a parede celular das plantas, nomeadamente celulose, hemicelulose e a lignina, conforme ilustra a figura 1, e é composta minoritariamente por extrativos e cinzas (Vaz, 2013). Como exemplo da biomassa lignocelulósica tem-se a planta lenhosa, isto é, qualquer planta vascular que possui caule perene acima do solo e é coberto por uma camada de Casca espessada (Van Geem, 2019).

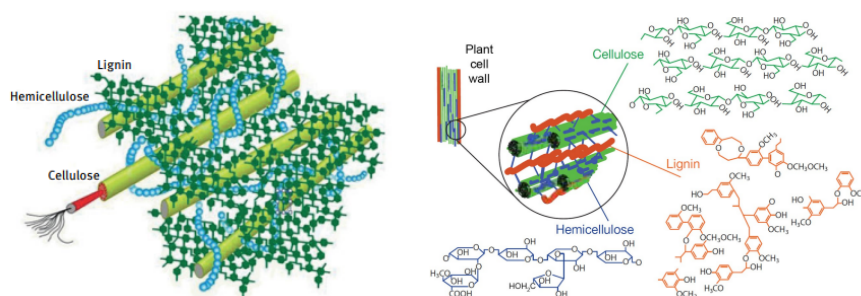


Figura 1. Maiores constituintes da biomassa. **Fonte:** (Van Geem, 2019; Wang & Luo, 2017).

2.1.1.2. Celulose

A celulose é o principal componente estrutural das paredes celulares da biomassa, é o biopolímero mais abundante da terra, ela representa 40-45% do peso seco da biomassa lenhosa. A celulose é representada pela fórmula genérica $(C_6H_{10}O_5)_n$ sendo um polímero linear de cadeia longa, de grande peso molecular ($\sim 500\ 000$) g/mol, com estrutura cristalina e um alto grau de polimerização (~ 10000) (Dai *et al.*, 2015; Fu & Shafizadeh, 1973).

A celobiose é na verdade a estrutura básica da celulose, dado que a unidade da celulose é uma unidade de dois açúcares que estão ligadas entre si por ligações β -(1 \rightarrow 4)-glicosídicas, formando um polímero de glicano de unidades de D-glucopiranosose, conforme ilustra a figura 2 (Rowell *et al.*, 2005).

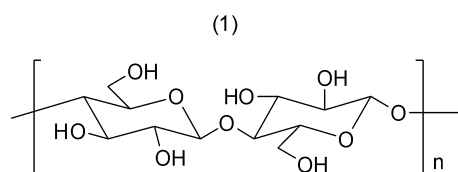


Figura 2. Monômero da celulose. **Fonte:** (Wang & Luo, 2017).

2.1.1.3. Hemicelulose

A hemicelulose é uma mistura de glicano que se distribui transversalmente em muitas camadas da parede celular, unido intimamente a celulose pela lignina, ela constitui cerca de 10–15% da Madeira macia e 18–23% da Madeira dura. Diferente da celulose, a hemicelulose é composta de diferentes unidades de pentose e glicose, e o grau de polimerização (~ 50 -200), bem menor que o da celulose (Van Geem, 2019; Wang & Luo, 2017).

As principais unidades estruturais básicas da hemicelulose, tais como a glucuronoxilano, galactoglucomanano, arabinoglucuronoxilano, xilanglicose, xiloglucano e arabinoxilano, são formadas pelas unidades fundamentais do açúcar que principalmente são a xilose (unidade de

açúcar predominante), a manose, a galactose e arabinose e ácido urônico, ilustradas na figura 3 (Wang & Luo, 2017).

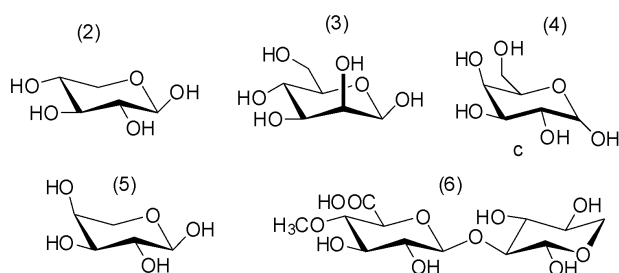


Figura 3. Estrutura química fundamental das unidades de açúcar na hemicelulose. (2)- β -D- Xilano, (3)- β -D- manose, (4)- α -D- galactose, (5)- α -L- arabinose, (6)- ácido urônico. **Fonte:** (Wang & Luo, 2017).

Como um dos exemplos da hemicelulose temos o manano, que é um glicano de baixo peso molecular na forma de galactoglucomanana, com a estrutura química característica ilustrada na figura 4. Está distribuída principalmente nas Madeiras macias, não possui cadeias laterais de acetil ou fenilpropano comparado com o xilano, e o resto da estrutura do esqueleto é semelhante (Wang & Luo, 2017).

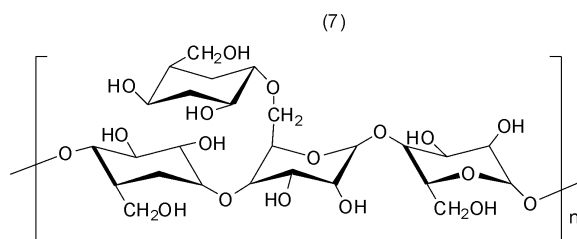


Figura 4. Estrutura típica do mamano. **Fonte:** (Wang & Luo, 2017).

2.1.1.4. Lignina

A lignina é um biopolímero aromático de unidades de fenilpropano que mantém unida a celulose e a hemicelulose na parede celular da biomassa (Figura 1), confere à parede celular as propriedades de Madeira e a protege contra a degradação da Madeira. A lignina constitui cerca de 25 a 35% e cerca de 20 a 25% do peso seco da biomassa, na Madeira macia e na Madeira dura respectivamente (Farzad *et al.*, 2016; Rowell *et al.*, 2005).

A estrutura da lignina é mais complexa que a da celulose e a hemicelulose (Figura 6). composta principalmente por unidades fenilpropanóides de forma não linear e aleatória, com as estruturas básicas ilustradas na figura 5, incluindo a lignina hidroxifenil (lignina H), a lignina guaiacil (lignina G) e a lignina siringil (lignina S), polimerizadas por unidades p-hidroxifenilpropanóides, fenilpropanóides guaiacil e siringil fenilpropanóides respectivamente (Magaia, 2014; Wang & Luo, 2017).

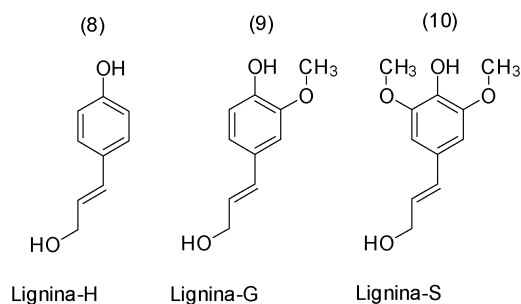


Figura 5. Unidades estruturais básicas da lignina. **Fonte:** (Wang & Luo, 2017).

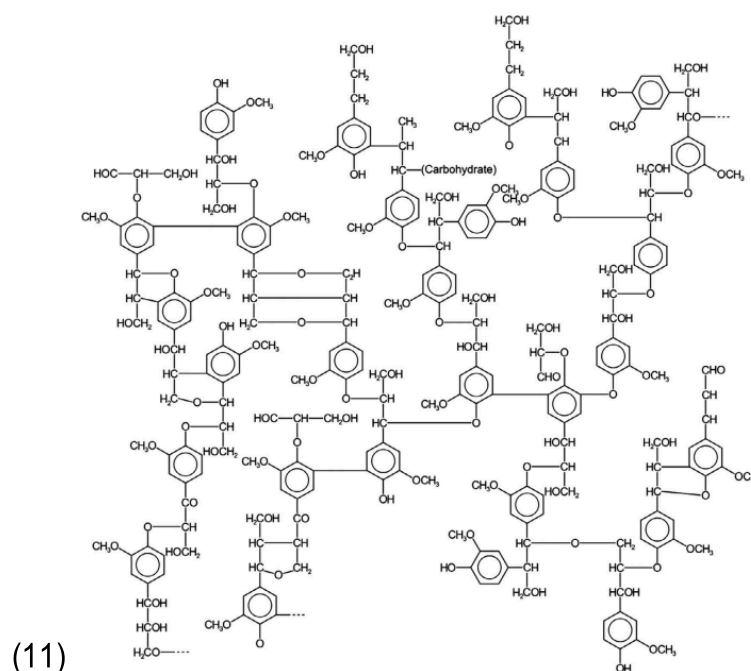


Figura 6. Estrutura química da lignina. **Fonte:** (Vaz, 2013).

2.1.1.5. Extractivos e cinzas

Extractivos ou produtos naturais, são compostos de baixo peso molecular que podem facilmente ser extraídos por solventes orgânicos polares ou apolares, água e vapor de água. Os extractivos consistem principalmente em gorduras, ácidos de cadeia longa, álcoois de cadeia longa, fenóis, terpenos, esteroides, ácidos resínicos, ceras e vários outros compostos orgânicos menores. Existe uma variação na quantidade e composição dos extractivos consoante o tipo de biomassa, assim como nas diferentes partes da mesma biomassa. Os extractivos são responsáveis pela cor, cheiro e durabilidade da Madeira, as Madeiras macias contêm maior quantidade de extractivos comparadas a Madeiras duras, mas em ambas, o teor dos extractivos aumenta na direção radial do alburno para o cerne (Rowell *et al.*, 2005; Wang & Luo, 2017).

As cinzas da biomassa são constituídas pelos principais sais inorgânicos das plantas, tal como os extractivos, a sua quantidade e composição difere para a diversas biomassas, entretanto na

maioria das biomassas o seu teor é inferior a 0,5%. Os elementos inorgânicos que constituem as cinzas são potássio, cálcio, magnésio, sódio, silício, fósforo, enxofre, cloro, etc., sendo que os primeiros três elementos constituem 80% das cinzas da Madeira. Outros elementos, tais como o alumínio, titânio, vanádio, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, molibdênio, prata, bário, chumbo, etc., são encontrados em quantidades vestigiais na biomassa (Rowell *et al.*, 2005).

2.1.1.6. Holocelulose

A maior porção de biopolímeros na biomassa lignocelulósica pertence a celulose e a hemicelulose, alguns autores acabam tratando os dois polímeros como “um só”. A Holocelulose é a combinação da celulose e hemicelulose, e geralmente representa 65–70% do peso seco da Madeira (Terzopoulou & Kamperidou, 2022).

2.1.2. Estrutura da Madeira

Microscopicamente a Madeira é composta por células ocas, alongadas e em forma de fuso, organizadas umas às outras de forma paralela. E macroscopicamente constituída pela Casca, o albúrnio e o cerne (figura 7) (Basu, 2010).

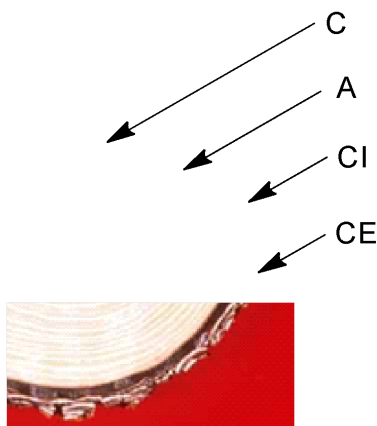


Figura 7. Seção transversal de um tronco de árvore. (C)-Cerne, (A)-Albúrnio, (CI)-Casca Interna, (CE)-Casca Externa. **Fonte:** adaptado de (Canadian Wood Council & Forintek Canada Corporation, n.d.)

2.1.2.1. Casca

A camada mais externa que constitui o tronco ou galho de uma árvore, é denominada Casca, que é um tecido complexo composto por uma porção morta externa e uma porção viva interna. A Casca interna também denominada floema, é composta por várias e diferentes tipos de células, tais como células de parênquima, células de albuminose, células de fibra, células companheiras, etc., estas células conferem a estrutura complexa da Casca interna, mas nem

todos tipos de células ocorrem em todas as Cascas. A Casca externa também denominada periderme e ritidoma, difere-se da Casca interna, pois é composta por três camadas formadas pelas células de cortiça, câmbio da cortiça e pele de cortiça também denominados felem, felogénio e feloderme respectivamente. A espessura da Casca externa varia muito entre e dentro de espécies e com a idade da Casca (Rowell *et al.*, 2005; Vaz, 2013).

A composição química da Casca varia entre e dentro das espécies, os seus principais constituintes são a celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e as cinzas mencionados nos capítulos anteriores. Dependendo do método de extração, a quantidade de celulose na Casca chega a variar de 16 a 41%, como por exemplo, para a Casca do pinheiro e do carvalho o teor de celulose determinado foi de 20,2% e 32,6% respectivamente. Para a hemicelulose, a quantidade contida na Casca de *Quercus robur* é de 9,3% e para *Fagus silvática* é de 23,3%. O método de extração, também influi quando se trata da determinação da lignina na Casca da Madeira, a Casca contém altos teores de taninos condensados e hidrolisáveis e suberina insolúvel que acabam fornecendo valores altos e falsos de teor de lignina, como é o exemplo da Casca de *Pinus taeda* em que a lignina de Klason forneceu o teor de 46,0% de lignina incluindo os taninos condensados, e forneceu apenas 20,4% quando foi extraída com solução básica (Rowell *et al.*, 2005).

O teor dos extrativos também depende do método de extração, para a Casca de *Pinus taeda* o teor dos extrativos varia entre 19,9% a 27,5% para diferentes autores, usando uma mistura de diferentes solventes. A quantidade de componentes inorgânicos ou cinzas nas Cascas de Madeira pode chegar até a 13%. Geralmente, o teor dos extrativos e das cinzas é maior na Casca comparada a Madeira, o que se verifica na tabela 1 (Rowell *et al.*, 2005).

2.1.2.2. Alburno e Cerne

O alburno e o cerne são as camadas comumente denominadas Madeira, elas constituem a todos tipos de biomassa lignocelulósica, sendo que cada um desempenha a sua importante função na biomassa. O alburno sendo de cor mais clara que o cerne, é a porção condutora activa do caule, também denominada xilema, que transporta a seiva das raízes até as folhas, é responsável pela síntese de produtos bioquímicos e responsável pela formação do cerne. O cerne possui uma cor mais escura comparada ao alburno, é a porção da Madeira que é o principal responsável pelo armazenamento das substâncias bioquímicas também tratadas como extrativos. O cerne é formado em uma das etapas em que as células vivas do alburno sintetizam os produtos químicos e as transportam para cerne (Wiedenhoeft & Miller, 2005).

A composição química do alburno e o cerne varia entre e dentro das espécies, sendo por influência de vários factores, tais como o solo, o clima a estação do ano, etc. Como exemplo da diferença na composição da Casca e da Madeira, a tabela 1 ilustra a composição química da árvore Choupo (Safdari *et al.*, 2011; Wiedenhoeft & Miller, 2005).

Tabela 1. Composição química da Casca e da Madeira de Choupo. (SO)- Solvente orgânico. **Fonte:** (Safdari *et al.*, 2011).

Choupo	Composição química			
	Celulose (%)	Lignina (%)	Extrativos (SO) (%)	Cinzas (%)
Casca	24,33	33	13	12,22
Madeira	46,66	22,33	4.1	2,06

A tabela 1 ilustra a composição química da Casca e da Madeira da árvore de Choupo, com a excepção do teor de hemicelulose, a Casca contém menor teor em celulose, maior teor em lignina, assim como maior teor em cinzas comparada a Madeira devido a presença da sílica (Safdari *et al.*, 2011; Wiedenhoeft & Miller, 2005).

A maioria da biomassa lignocelulósica das diferentes espécies, chega a apresentar um menor teor de holocelulose nas Cascas em relação a Madeira. Mas a medida em que a idade da árvore aumenta, a Casca e a Madeira apresentam menor lignina, e um aumento linear da holocelulose e extrativos (Terzopoulou & Kamperidou, 2022).

2.2. *Corymbia citriodora*

2.2.1. Identificação e Taxonomia

Segundo o Andrade (1939), e Hill & Johnson (1995, citados por Vieira, 2004), o género *Eucalyptus* foi descrito por L’Heeretier em 1788 e publicada no Sertum Angelicum, 18, T. 20, Paris. Devido aos recentes estudos, baseados em características morfológicas e moleculares, o género *Eucalyptus* foi reclassificado. Portanto, o género *Corymbia* surge pela exclusão de mais de 100 espécies do género *Eucalyptus* como é o caso da *Eucalyptus citriodora*, que atualmente é designada como *Corymbia citriodora*.

Comumente a *Corymbia citriodora* é tratada como Eucalipto, devido as semelhantes utilidades ao género *Eucalyptus*, como a maior viabilidade em processos industriais e novas utilizações como produtos diversos de Madeira (Dos Santos *et al.*, 2016). No presente trabalho a nomenclatura usada é *Corymbia citriodora*.

2.2.2. Ocorrência

A *Corymbia citriodora* sucede naturalmente em Queensland, Austrália, podendo atingir até 50 metros de altura e 1,2 metros de diâmetro. Esta espécie ocorre extensivamente em matas em formação e florestas abertas, sendo tolerante a uma variedade de solos, ela pode ser encontrada em solos pobres, argilosos e arenosos, preferindo algumas vezes solos bem drenados (Boland *et al.*, 1994, citado por Vieira, 2004). A figura 8 representa a imagem da espécie de *Corymbia citriodora* e sua taxonomia.

Em Moçambique, grande parte do país apresenta relevo plano a ondulado de baixa a média altitude, com solos extremamente arenosos, de baixa fertilidade, portanto a *Corymbia citriodora* pode ser encontrada em quase toda a região do país, devido a sua tolerância a diferentes relevos (Shimizu, 2006).

2.2.3. Caracterização da Casca e da Madeira

A Casca de *Corymbia citriodora* possui uma cor pardo-acinzentada, é lisa e se desprende em lâminas irregulares expondo a superfície branca, cinza ou azulada, algumas vezes persistindo na parte basal do tronco (Dos Santos, 2016). O cerne e alborno da Madeira da *Corymbia citriodora* possuem cores distintas, em que o cerne é pardo e o alborno é branco-amarelado. O tronco da *Corymbia citriodora* possui uma densidade em torno de 0,583 a 0,705 g/cm³, extrativos totais em 9 %, teor de 28 % em lignina, 63 % em holocelulose e poder calorífico em torno de 2,51 a 3,57 kcal/g (Marchesan *et al.*, 2020a; Medeiros *et al.*, 2016; Zanuncio *et al.*, 2014).



Nome vernacular: Eucalipto

Reino: *Plantae*

Classe: *Mangoliopsida*

Ordem: *Myrtiflorae (Myrtales)*

Família: *Myrtaceae*

Gênero: *Corymbia*

Espécie: *citriodora*

Figura 8. Imagem ilustrativa de *Corymbia citriodora* e sua classificação taxonômica.

Fonte: https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcSm5FwtUDFd87I_8H8Y-6wG2zynXHrjPgUtw433GsDeiXVU_PhT

2.3. *Mangifera indica*

2.3.1. Identificação, Origem e Taxonomia

A palavra “manga” surgiu no século XVI a partir da antiga palavra tâmil 'mangai' em Bangladesh e Nordeste de Índia. O género *Mangifera* é pertencente a ordem *Sapindales* da família *Anacardiaceae* de espécies principalmente tropicais com 73 géneros (*Tharanathan et al.*, 2006).

O género *Mangifera* é originário da Ásia tropical, com maior número de espécies encontradas em Bornéu, Java, Sumatra, e a Península Malaia. No género *Mangifera* a espécie mais cultivada é a *Mangifera indica* que tem a sua origem na Índia e Mianmar (Bally, 2006). Uma representação da *Mangifera indica* e sua classificação taxonómica está ilustrada na figura 9.



Nome vernacular: Mangueira

Reino: *Plantae*

Classe: *Mangoliopsida*

Ordem: *Sapindales*

Família: *Anacardiaceae*

Género: *Mangifera*

Espécie: *Indica*

Figura SEQ Figura \^ ARABIC 9. Árvore da *Mangifera indica* e sua classificação taxonómica.

Fonte: <https://www.iguiecologia.com/arvore-sem-folha/mangueira-planta-perenifolia/>

2.3.2. Ocorrência

A *Mangifera indica* é uma árvore que cresce a uma altura de 10 a 45 metros, as árvores cultivadas geralmente têm de 3 a 10 metros de altura, em forma de cúpula com folhagem densa, tipicamente pesada ramificada de um tronco robusto e possui frutos comestíveis. Esta espécie tolera uma variedade de solos, como solos de textura leve a pesada (arenoso, franco-arenosos, argilosos, franco-argilosos e argilo-arenosos), mas é evidenciada a maior ocorrência em solos bem drenados e leves (Bally, 2006; Shah *et al.*, 2010). Esta espécie é comumente cultivada em maior parte de Moçambique, por ser uma espécie encontrada em todas as regiões tropicais e subtropicais.

2.3.3. Caracterização da Casca e Madeira

A Casca da *Mangifera indica* é lisa, possui uma cor marrom, com muitas fissuras finas; grosso, tornando-se mais escuro, áspero e escamoso ou sulcado. O alburno da Madeira é branco e o cerne é marrom acinzentado, a Madeira é bastante leve e macia nas árvores jovens, mas é dura nas velhas (Shah *et al.*, 2010; Shikder, 2002). A densidade da Madeira está em torno de 0,583 a 0,810 g/cm³, contém extrativos totais em 5 %, teor de 24 % em lignina, 25 % em hemicelulose, 46 % em celulose e poder calorífico em torno de 13,64 a 14,89 MJ/kg (Sharma & Mohanty, 2021; Zziwa *et al.*, 2016).

2.4. *Trichilia emetica*

2.4.1. Identificação, Origem e Taxonomia

Trichilia emetica é uma espécie pertencente à família *Meliaceae*. O nome do género ‘*Trichilia*’ deriva do grego ‘*tricho*’ referindo-se aos frutos múltiplos e ‘*emetica*’ referindo-se às propriedades eméticas (estimulam o vômito) da árvore (Komane *et al.*, 2011). A *Trichilia emetica* é representada na figura 10.

A *Trichilia emetica* é originária de África Ocidental, e cresce naturalmente em toda a África subsaariana principalmente na sua parte subtropical, estendendo-se de KwaZulu-Natal no Sul, passando pelas províncias de Swazilândia, Mpumalanga e Limpopo (África do Sul), até o Zimbabwe e ao norte até Camarões, Sudão e Uganda (Komane *et al.*, 2011; Simões, 2013).



Nome vernacular: Mafurreira

Reino: *Plantae*

Classe: *Euricots*

Ordem: *Rosids*

Família: *Meliaceae*

Género: *Trichilia*

Espécie: *emetica*

Fonte: [https://en.m.wikipedia.org/wiki/File:Meliaceae_-_Trichilia_emetica_\(Natal_Mahogany\).JPG](https://en.m.wikipedia.org/wiki/File:Meliaceae_-_Trichilia_emetica_(Natal_Mahogany).JPG)

2.4.2. Ocorrência

Trichilia emetica é uma árvore que atinge de 20 a 35 m de altura, tronco inchado na base, às vezes tornando-se estriado com a idade. Possui ramos eretos ou parcialmente abertos formando uma coroa em forma de pirâmide quando jovem, oval a arredondado e denso quando maduro, e possui frutos comestíveis (Simões, 2013; Usman *et al.*, 2016). *Trichilia emetica* é frequentemente encontrada nas florestas e ocasionalmente em savanas ou floresta aluvial de baixa altitude, ela é tolerante a diferentes solos com exceção aos solos encharcados, mas evidencia-se o melhor crescimento em solos arenoargilosos bem drenados (Grundy & Campbell, 1993).

A *Trichilia emetica* em Moçambique, é comumente encontrada em quase toda a região do país, excepto na província do Niassa, sendo que a grande densidade florestal da espécie, é encontrada na região sul do país, no distrito de Zavala na província de Inhambane (Simões, 2013).

2.4.3. Caracterização da Casca e da Madeira

A densidade da Madeira de *Trichilia emetica* é de 0,560 a 0,600 g/cm³, possuindo uma Casca lisa a ligeiramente áspera, irregularmente fissurada com uma cor cinzenta-escura ou castanha. O alburno possui uma cor branca a amarela, o cerne é vermelho-pálido, marrom rosado ou verde-acinzentado e escurece com o tempo quando fica exposto (Mashungwa & Mmolotsi, 2007).

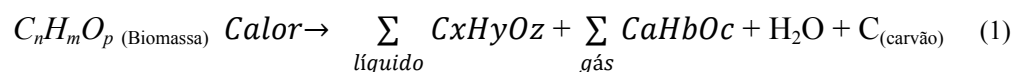
A *Trichilia emetica* é uma árvore cujo principal interesse reside nas sementes dos seus frutos, a composição biopolimérica da Madeira, assim como o seu poder calorífico, pouco chegam a ser inclusos nos trabalhos de investigação publicados (Tique, 2006).

2.5. Carbonização ou Pirólise

Desde a antiguidade, a Madeira tem sido usada como fonte primária de energia e produtos químicos. No início do século XIX, a Madeira foi substituída pelo carvão vegetal, daí em diante o petróleo e os seus derivados também foram utilizados como fonte de energia. Com os primeiros sinais de esgotamento do petróleo e crise energética na década de 70, os processos térmicos da Madeira, especialmente a pirólise e a carbonização recuperaram o interesse da indústria energética (Dias Júnior *et al.*, 2019).

Pirólise (do grego: *pyrós* = fogo; *lýsis* = soltar) é a decomposição térmica da biomassa sob condições atmosféricas inertes ou com fornecimento limitado de ar/oxigénio, para não causar

a combustão completa. Levando à libertação de compostos voláteis condensáveis, não condensáveis e a formação do carvão vegetal. De acordo com o Basu (2010), a pirólise é um processo que pode ser genericamente representada pela equação 1 e figura 11.



A carbonização é uma particularidade da pirólise com o objetivo de obter maior rendimento em carvão vegetal, porém alguns autores diferenciam estes dois processos simplesmente pelo tamanho da amostra (Madeira) que inicialmente entra no sistema (Gonçalves De Almeida, 2019; Sinha *et al.*, 2004).

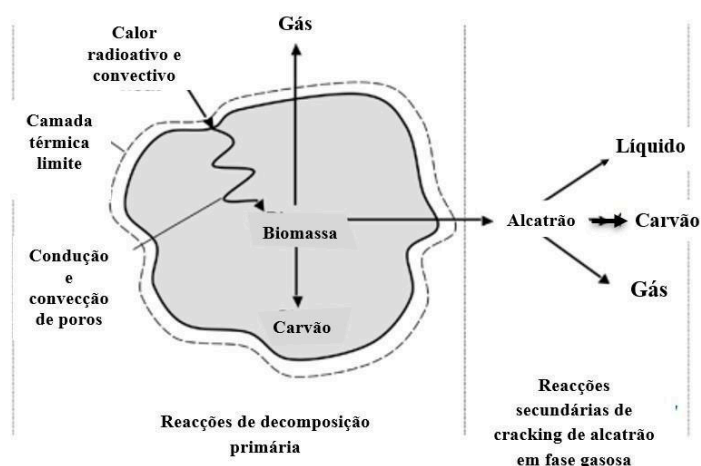


Figura 11. Ilustração da pirólise de uma partícula de biomassa. **Fonte:** (Basu, 2010).

2.5.1. Produtos de pirólise de biomassa lignocelulósica (Madeira)

Os produtos que se obtêm da pirólise da biomassa lignocelulósica, são classificados em carvão vegetal, gases condensáveis (GC) e gases não condensáveis (GnC).

2.5.1.1. Carvão vegetal

O carvão vegetal ou bio carvão é composto por frações variadas de sólidos não convertidos, material inorgânico e resíduos carbonáceos da operação de pirólise, dependendo do tipo de pirólise aplicada a matéria-prima. O carvão vegetal por ser rico em carbono, possui um poder calorífico mínimo (LHV), maior comparado a matéria-prima e aos outros produtos da pirólise (Dhyani & Bhaskar, 2019).

2.5.1.2. Gases Condensáveis

Os gases condensáveis são os produtos da pirólise que podem facilmente ser convertidos a líquido ou a bio-óleo à temperatura ambiente. Os GC consistem em uma mistura complexa de

compostos cíclicos oxigenados, água, hidrocarbonetos, grandes quantidades de compostos fenólicos e seus derivados, e muito mais compostos orgânicos (Basu, 2010).

2.5.1.3. Gases não condensáveis

Os gases não condensáveis são compostos por gases permanentes como o CO, CO₂, H₂ e CH₄, a sua composição depende da estrutura química da biomassa que é pirolisada. A maior quantidade de CO produzida, é proveniente da pirólise da celulose devido à maior presença dos grupos carbonílicos. A hemicelulose produz maior quantidade de CO₂ devido a maior quantidade de grupos carboxílicos e a lignina por possuir uma estrutura aromática e grupos metoxílicos, sua pirólise produz mais CH₄ e H₂ (Shafizadeh, 1982).

Para além da composição da biomassa lignocelulósica, o tipo de pirólise determina o rendimento e a composição dos produtos da pirólise (Dhyani & Bhaskar, 2019).

2.5.2. Factores que influenciam no rendimento dos produtos da pirólise

Os produtos da pirólise dependem do reactor (pirolisador), e os parâmetros operacionais tais como a taxa de aquecimento, a temperatura final de pirólise, tempo de residência dos gases e da biomassa, assim como das características físicas e químicas da biomassa.

É possível alterar os rendimentos relativos dos produtos sólidos, líquidos e gasosos da pirólise ao alterar a temperatura final e a taxa de aquecimento do sistema. A alta taxa de aquecimento produz maior quantidade de voláteis e carvão mais reactivo, o contrário se verifica quanto a taxa de aquecimento é mais baixa. Com a taxa de aquecimento mais lenta e o tempo de residência mais longo, verifica-se a produção do carvão secundário a partir da reação entre o carvão primário e os compostos voláteis (Basu, 2010).

Outros factores que influenciam o alcatrão e o resto dos produtos são a pressão do sistema, o tipo de atmosfera da câmara de pirólise, a humidade da biomassa e a presença de catalisadores minerais (Mohan *et al.*, 2006).

2.5.3. Tipos de pirólise

Devido as condições de operação, o processo pirolítico pode ser amplamente classificado em pirólise lenta, intermédia e rápida (Tabela 2). A diferença nesses tipos de pirólise reside em temperatura final do processo, o tempo de residência da biomassa, o tamanho da biomassa e taxa de aquecimento. O rendimento dos productos da pirólise resulta da diferença desses parâmetros no processo (Almeida, 2012; Dias Júnior *et al.*, 2019).

2.5.3.1. Pirólise lenta

A pirólise lenta é um processo realizado a taxa de aquecimento lento e a baixa temperatura final, ela engloba a carbonização e a torrefação. A pirólise lenta tem o menor rendimento em produto líquido, devido ao tempo de residência da matéria-prima que é geralmente longo e pode variar de minutos, horas a dias. A carbonização é usada para produzir carvão, a torrefação remove parcialmente os voláteis orgânicos, produzindo “biomassa torrefada”, ambos processos são tolerantes a umidade da matéria-prima o que constitui uma vantagem na pirólise (Ingram *et al.*, 2008).

2.5.3.2. Pirólise intermediária

A pirólise intermediária é um processo realizado na faixa de 300–500°C. O líquido obtido possui um rendimento de até 55%, e um menor teor em alcatrão, comparado a pirólise rápida. A pirólise intermediária possui a vantagem de ser a mais flexível, por possuir o maior controlo das reacções de decomposição, sendo o propósito do processo (Dhyani & Bhaskar, 2019).

2.5.3.3. Pirólise rápida

A pirólise rápida é um processo cujo objectivo principal é o maior rendimento dos GC ou bio-óleo. A biomassa é aquecida rapidamente gerando vapores que são rapidamente condensados para evitar qualquer decomposição secundária. A taxa de aquecimento é muito alta, o tempo de residência de vapor pequenos (<3 s) e tamanho das partículas da matéria-prima deve ser pequena (Mohan *et al.*, 2006).

Tabela 2. Características das condições operacionais e distribuição de produtos para diferentes tipos de pirólise.
Fonte: (Dhyani & Bhaskar, 2019).

Tipo de pirólise	Temperatura (°C)	Tempo de residência	Tamanho das partículas (mm)	Taxa de aquecimento (°C/s)	Rendimento dos produtos (%)		
					Líquido	Gás	Sólido
Lenta	~400	Horas-dias	5-50	0.1-1	25-30	25-35	30-40
Intermediária	~500	5-30 s	1-50	1-10	40-50	25	25-30
Rápida	~500	1-2 s	< 1	10-200	60-75	13-20	12-20

2.6. Produção do Carvão vegetal

O homem descobriu o Carvão vegetal e o seu uso como combustível na era primitiva, quando utilizava a Madeira em chamas para iluminar a caverna, assim como para se aquecer. Durante

esse período, foi percebendo que ao utilizar a Madeira queimada (carvão) que não libertava chama e produzia pouco fumo, produzia calor de forma mais eficiente do que quando usava a Madeira pela queima direta (Gonçalves De Almeida, 2019).

O Carvão vegetal é produzido através de um tipo de pirólise lenta denominada carbonização. Por ser praticada a milhares de anos, a carbonização é a forma mais antiga de pirólise. A biomassa lignocelulósica é aquecida a uma taxa de aquecimento muito lenta até atingir a temperatura final (~400 °C), por um período de tempo longo na ausência de oxigénio. Na antiguidade, o tempo de residência da biomassa durava vários dias para maximizar a formação de carvão (Figura 12) (Basu, 2010; Mandal *et al.*, 2016).



Figura 12. Carvão vegetal.

Fonte:

https://pngtree.com/freebackground/background-texture-made-of-lumps-of-black-charcoal-photo_2419892.html

Consoante a temperatura, a carbonização da Madeira de várias espécies, incluindo as espécies de *Corymbia*, ocorre em 4 fases consoante a temperatura:

- Fase I (Secagem): entre 0-110°C, ocorre a libertação da água livre e fracamente ligada e o calor é conduzido para interior da biomassa;
- Fase II (Queima): entre temperaturas de 110-250°C, ocorre a libertação da água de constituição pela decomposição da celulose e hemicelulose da biomassa, ocorrendo também a libertação de gases de baixo peso molecular como o CO e o CO₂ formando-se a Madeira queimada;
- Fase III (Carbonização): entre as temperaturas de 250-350°C, ocorre uma grande perda de peso da biomassa com a formação de gases, vapores condensáveis, alcatrão, bio-óleo e formação do carbono fixo;

- Fase IV (Fixação): a partir dos 350°C adiante, ocorre a redução de libertação de gases e um aumento de libertação de hidrocarbonetos até as temperaturas de 450°C e há formação de hidrogénio (Marchesan *et al.*, 2020b; Oliveira *et al.*, 2013).

Em muitos países, fornos típicos de colmeia (Figura 13) ainda são usados para a produção do carvão vegetal. Onde grandes troncos são empilhados e isolados por uma parede de barro, uma pequena chama no fundo da colmeia fornece o calor necessário para ignição da Madeira, e assim ocorre a conversão da biomassa em vapores, gases e resíduo sólido. Outros tipos de forno usado no século XX até nos atuais dias, em vários países de África e inclusive em Moçambique, são fornos de buracos ou poços escavados na terra (Figura 14), onde a Madeira é enterrada e a produção do carvão é feita pela queima lenta e com insuficiência de oxigénio para que não haja uma combustão (Basu, 2010; Gonçalves De Almeida, 2019).

A

B

Figura 13. Fornos de produção do carvão vegetal. (A)- Forno de poço escavado na terra, (B)- Forno de colmeia.
Fonte: (Basu, 2010; Gonçalves De Almeida, 2019).

Cerca de 90% das necessidades energéticas da população urbana e rural da África subsaariana são supridas pela biomassa. Em Moçambique, cerca de 80% da população urbana utiliza o carvão como fonte primária de energia e 15% esta envolvida directamente e indirectamente no processo de produção, o aumento de 1% da população corresponde a um aumento de demanda de carvão vegetal em 14%. Desde os tempos antigos até aos correntes dias, a lenha obtida de ramos e troncos caídos e ou cortados das árvores nas florestas, suprem as necessidades energéticas das comunidades rurais em Moçambique (Fernando Júnior *et al.*, 2022).

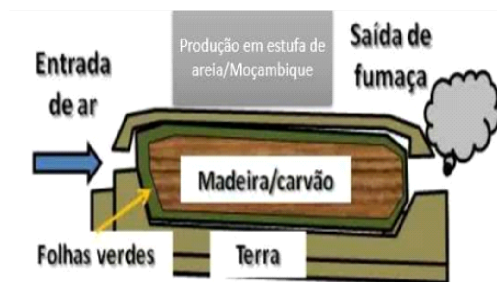


Figura 14. Forno utilizado para a produção do carvão vegetal em algumas regiões de Moçambique. **Fonte:** (Conjo *et al.*, 2021).

As florestas nativas e principais fontes de carvão das principais cidades, Maputo, Beira e Nampula, iniciaram a produção e o fornecimento do carvão vegetal ao resto das grandes cidades do país no período após a independência. Os distritos de Marracuene e Changanane forneciam cerca de 90% de todo o carvão vegetal utilizado na cidade de Maputo, o uso das matas nativas foi quase contínuo ao longo do período sendo as principais espécies *Vachellia nilotica*, *V. senegalensis* e *V. tortilis* (Micaia), *Terminalia sericea* (Canzadzi), *Strychnos madagascariensis* (Makuakua) e *Combretum molle* (Chivanzoana) utilizadas como matéria-prima (Woollen *et al.*, 2016).

Devido a grande demanda do carvão vegetal e a baixa densidade florestal na cidade de Maputo, o distrito de Mabalane é hoje, um dos maiores produtores e fornecedores de carvão vegetal em Maputo e Xai-Xai. No ano de 2014, o distrito de Mabalane podendo produzir uma quantidade de 149 439 sacos de tamanho padrão, apenas uma pequena percentagem era atribuída a comunidade residente, levando os mesmos a demanda da biomassa virgem ou residual da região, isto porque mais de 81% da produção era atribuída a não residentes do distrito (Fernando Júnior *et al.*, 2022).

2.7. Alcatrão e Vinagre da Madeira ou Extrato Pirolenhoso

O Alcatrão é gerado como subproduto da carbonização da Madeira, assim como o Vinagre da Madeira que é obtido pela condensação dos compostos voláteis. O Alcatrão e Vinagre da Madeira são também denominados Extrato Pirolenhoso, Óleos de Pirólise, Líquidos de Pirólise, Fumaça Líquida, Bio-óleo, Bio-óleo Bruto e Destilados de Madeira. O Líquido Pirolenhoso corresponde a uma mistura complexa de dezenas de constituintes, que podem ser aproveitados para diversas aplicações (Alves, 2003; Loo *et al.*, 2008).

O Vinagre Bruto é um líquido geralmente de cor castanha avermelhada (Figura 15), possui um odor de fumo, é uma mistura complexa de vários compostos derivados da decomposição

química dos componentes da Madeira, a tabela 3 ilustra as propriedades físicas do Vinagre da Madeira bruto (Pesenti, 2021).

Tabela 3. Propriedades físicas do Vinagre da Madeira bruto. **Fonte:** (Florestal 2014, citado em Gonçalves De Almeida, 2019).

Propriedades físicas	Características/valores
Coloração	Castanho-Amarelo
Pressão de vapor	Similar ao da água
Densidade específica (g/mL)	1,07 a 1,09 a 25 °C
pH	2-3
Viscosidade	20-100 cSt a 40 °C
Ponto de Ebulição	Menor que 100 °C
Odor	Fumo



Figura 15. Vinagre da Madeira bruto. **Fonte:** (Gonçalves De Almeida, 2019)

O alcatrão vegetal é o resíduo de coloração negra formado na superfície do forno de carbonização ou pirolisador, a sua maior fração é obtida pela decantação e/ou pela destilação fracionada do Vinagre bruto (Almeida, 2012). O esquema da figura 16, demonstra a obtenção do alcatrão e Vinagre a partir da carbonização da Madeira.



Figura 16. Fluxograma de obtenção do Alcatrão vegetal e Vinagre bruto. **Fonte:** (Alves, 2003)

No alcatrão vegetal pode-se encontrar dezenas de substâncias das diversas classes químicas, como fenóis, ácidos carboxílicos e ciclopentenonas. A destilação fracionada do alcatrão vegetal, pode resultar em 4 frações e um resíduo denominado piche vegetal (Figura 17).

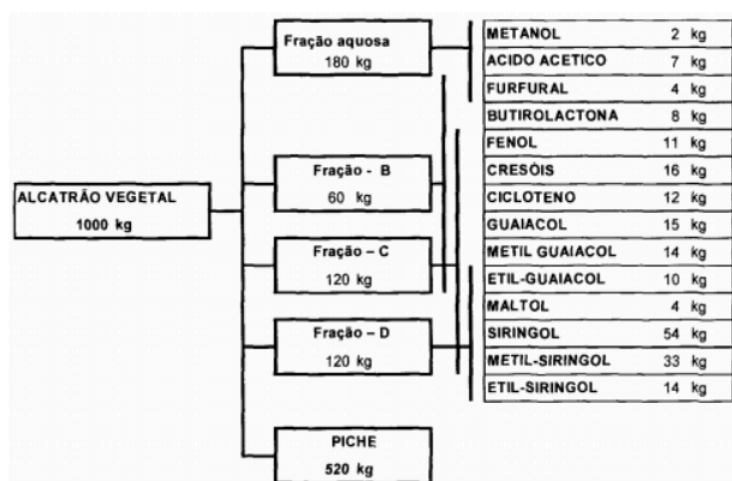


Figura 17. Balanço mássico do fracionamento primário do Alcatrão vegetal. **Fonte:** (Alves, 2003).

Os principais produtores do AVM ao redor do mundo são nomeadamente Japão, China, Indonésia, Malásia, Brasil e Chile, entre outros países do Sudeste Asiático e da América do Sul. Durante o processo de produção do carvão vegetal em Moçambique, o aproveitamento do líquido pirolenhoso não é realizado (Fernando Júnior *et al.*, 2022; Gonçalves De Almeida, 2019)

2.7.1. Composição química

A composição dos vapores condensáveis ou AVM, pode variar devido a composição química da espécie de biomassa lignocelulósica usada como matéria-prima e as condições de operação

da pirólise. O AVM é composto maioritariamente por água, ácido acético, álcoois, cetonas, fenóis, furfural e mais de 200 compostos orgânicos (Pimenta *et al.*, 2018).

Algumas classes mais comuns dos compostos que constituem o AVM são Guaiacol e derivados (Figura 18), Siringol e derivados (Figura 19), Pirocatecol e derivados (Figura 20), derivados de Carboidratos, Compostos Terpênicos, Compostos Nitrogenados (Figura 21) e Hidrocarbonetos Poliaromáticos (PAH's) que constituem mais à fração insolúvel do alcatrão (Figura 22), (Connell, 2005; Ku & Mun, 2006).

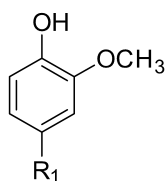


Figura 18. Exemplo de estrutura de Guaiacol e alguns dos seus derivados. **Fonte:** (Connell, 2005a).

Nome do composto	R ₁
O-metoxifenol (Guaiacol)	-H
4-metil-2-metoxifenol	-CH ₃
4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído	-CHO
4-(2-propenil) -2-metoxifenol	-CH=CH-CH ₃
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) -propan-2-ona	-CH ₂ -CO-CH ₃
Ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico	-COOH

(13)

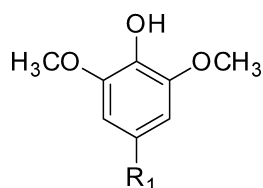


Figura 19. Exemplo de estrutura de Siringol e alguns dos seus derivados. **Fonte** (Connell, 2005).

Nome do composto	R ₁
2,6-dimetoxifenol (Siringol)	-H
4-metil-2,6-dimetoxifenol	-CH ₃
4-vinil-2,6-dimetoxifenol	-CH=CH ₂
4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído	-CHO
1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil) etanona	-COCH ₃

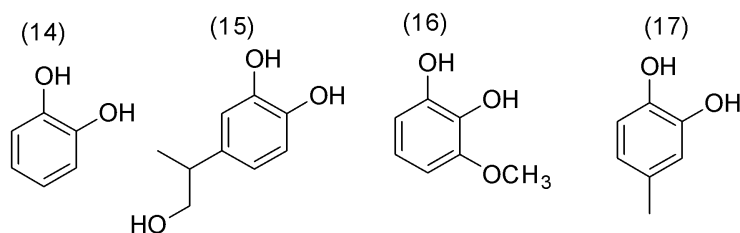


Figura 20. Exemplo de estrutura de Pirocatecol e seus derivados. (14)- Pirocatecol, (15)- 4-(1-hidroxiopropan-2-il)benzeno-1,2-diol, (16)- 3-metoxibenzeno-1,2-diol, (17)- 4-metilbenzeno-1,2-diol.

Fonte: (Yang *et al.*, 2016a)

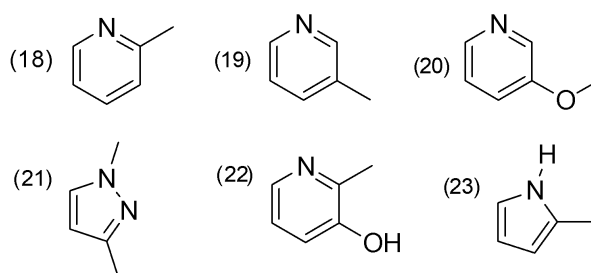


Figura 21. Exemplo de alguns compostos nitrogenados encontrados no AVM. (18) - 2-metilpiridina, (19) - 3-metilpiridina, (20) - 3-metoxipiridina, (21) - 1,3-dimetilpirazol, (22) - 2-metilpiridin-3-ol, (23)- 2-metil-1H-pirrol. **Fonte:** (Gonçalves De Almeida, 2019).

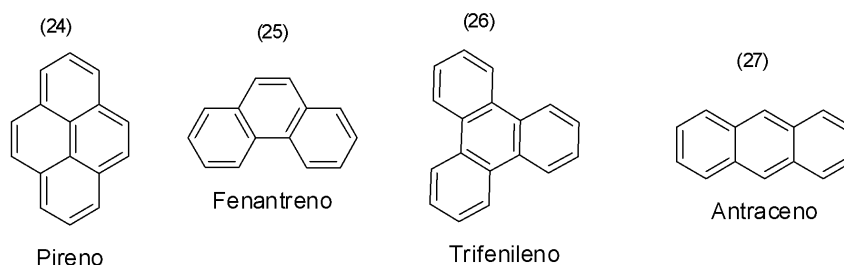


Figura 22. Exemplo de alguns dos compostos poliaromáticos. **Fonte:** (Connell, 2005).

2.7.2. Aspectos ambientais e reaproveitamento

A matéria-prima para produção de carvão vegetal é de fonte renovável, o que constitui uma vantagem comparado aos combustíveis fósseis, porém, o processo de carbonização da Madeira trás certo impacto ao ambiente, devido a libertação de material particulado, emissão de gases como os óxidos de carbono, metano e compostos orgânicos voláteis (COV's) (Montalvan, 2017).

A identificação e caracterização dos constituintes e reaproveitamento de parte dos subprodutos da carbonização da Madeira, é uma das formas de prevenção a contaminação atmosférica e os demais compartimentos ambientais. Como na participação dos mesmos no efeito estufa pela formação do metano, na formação do ozono troposférico, e no contributo da

deposição ácida, podendo estes fenómenos afetar a saúde humana e dos animais (Montalvan, 2017; Villa Junior, n.d.).

O Alcatrão e Vinagre da Madeira pode ser aproveitado para diversas aplicações. Dentre as diversas aplicações obtidas a partir AVM, destaca-se o uso como repelente de insetos, o uso na produção de metanol, do ácido acético, a fabricação de resinas fenólicas do tipo resol, e o uso como aditivo na produção de solventes, tintas, adesivos, alimentos, fibras sintéticas, cosméticos, fármacos, corantes, plásticos, desinfetantes, vernizes, plastificantes, alimentos, impermeabilizantes, refratários, pavimentação, combustível (Alves, 2003; Loo *et al.*, 2008).

2.8. Técnicas de caracterização

2.8.1. Análise Cromatográfica GC-MS

A cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) é uma técnica analítica híbrida que combina as capacidades de separação do GC com as propriedades de detecção do MS para fornecer uma maior eficiência nas análises de amostras. Ainda que a GC possa separar os componentes voláteis e semi-voláteis em uma amostra, a MS ajuda a fragmentar os componentes e identificá-los com base em sua massa (Hübschmann, 2022; Shin *et al.*, 2011).

2.8.2. Análise Termogravimétrica e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

A análise termogravimétrica (TGA) é a técnica termoanalítica que acompanha as mudanças de massa de uma amostra em função do tempo ou temperatura. A termogravimetria derivada (DTG) é a primeira derivada da TGA, ou seja, é a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt), é registada em função da temperatura ou tempo (Brown, 2001; Canevarolo Jr., 2004).

Na curva de DTG são obtidos picos cujas áreas são proporcionais a variação de massa da amostra, apresentando informações que são mais fáceis de visualizar, como eventos sobrepostos numa curva TG (Perreira, 2013).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Colheita e tratamento de amostras

As amostras frescas de Madeira da espécie de *Corymbia citriodora* foram colhidas no bairro de Mavalane A, as amostras de *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* foram colhidas no bairro de Maxaquene A na Cidade de Maputo. A identificação das espécies foi feita pelos técnicos do herbário do Departamento de Ciências Biológicas da Universidade Eduardo Mondlane. As amostras foram secas na estufa a temperatura de 100 °C por 6h. Após a secagem as amostras foram recortadas em pequenos pedaços e a Casca foi separada da Madeira.

3.2. Materiais, Equipamentos e Reagentes

Abaixo encontram-se listados todos os materiais, equipamentos e reagentes usados durante a fase laboratorial do trabalho.

Materiais

Condensador, Kitasato, Adaptador para Kitasato-Condensador, Alonga, Frascos com tampa, Tubos de centrifuga, Bequeres de 100 mL, Filme de Silicone, Pipetas de 25 mL, Micro-pipeta, Funil de vidro, Espátula, Vidro de relógio, Papeis de rótulo, Pinça de Madeira, Dessecador, Papeis de filtro, Suporte universal e garras, Tubos de borracha para condensador, Tubos de centrifuga com tampa, Filtro de 0,45 µm.

Equipamentos

Estufa (Scientific SERIES 2000), Balança semi-analítica (Denver instrument, max = 210 g, e = 0,001g), Manta elétrica (EM 0250/C), Placa aquecedora, Agitador (Shake-o-mat LABOTEC), Termómetro de mercúrio 600°C, Nicho, pHmetro (BIOBASE: PHS-25CW Benchtop), GC-MS (Agilent technologies 7820A GC Sytem and Agilent technologies 5977B MSD), Centrifugadora (ALC 4206), Vortex thermo scientific (model: LP VORTEX MIXER), TA Instruments Q600 SDT, Moinho de Martelos Rotativos (SMC Hammer-Mill).

Reagentes

Metanol (99,98%, *Minema Chemicals*, Johannesburg), Sulfato de sódio anidro (*Glassworld*), *insolute QuEChERS AOA FRUIT VEG*, Soluções tampão pH 4 e pH 10 (*Glassworld e Chemical supplies*, Johannesburg).

A figura 24 ilustra de forma esquemática e resumida a metodologia empregada na fase laboratorial do trabalho.

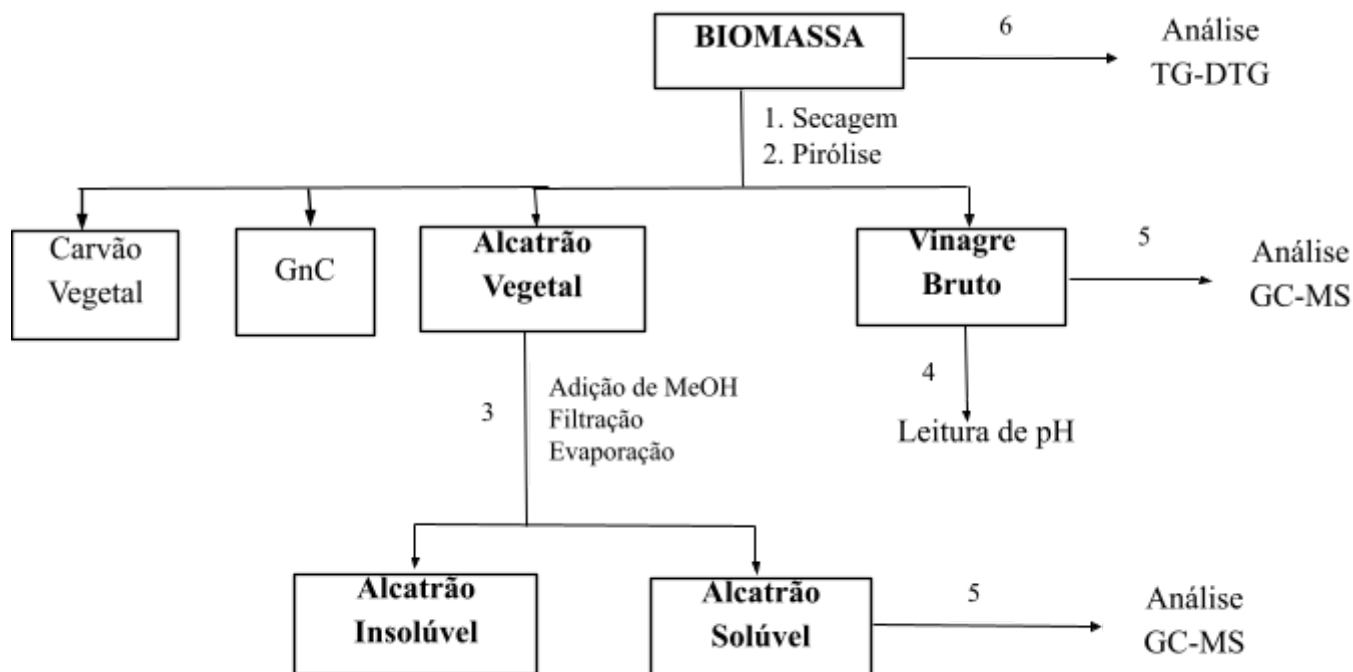


Figura SEQ Figura * ARABIC 23. A figura 24 ilustra de forma esquemática e resumida a metodologia empregada na fase laboratorial do trabalho.

3.3. Extração do Alcatrão e Vinagre da Madeira

Ligou-se a placa de aquecimento e regulou-se a temperatura para 350°C usando um termómetro de mercúrio. Fez-se a pesagem do frasco com a respectiva tampa para a colecta de gases condensáveis numa balança semi-analítica. Montou-se um esquema de carbonização e coleta dos gases condensáveis numa cabine de segurança, conforme ilustra a figura 23.

Foram pesados e transferidos para um Kitassato, aproximadamente 10 g de pedaços de Casca de Madeira. O Kitassato com o orifício lateral previamente selado com uma pequena barra de vidro e filme de silicone, foi levado para a placa aquecedora montada no esquema de figura 23. O processo de carbonização a 350°C e a simultânea coleta dos gases condensáveis teve a duração de 3 horas. Este processo foi realizado usando 3 réplicas. De forma análoga, realizou-se a carbonização e coleta dos gases condensáveis usando a amostra da Madeira de

Corymbia citriodora, assim como as amostras de Casca e Madeira de *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*.

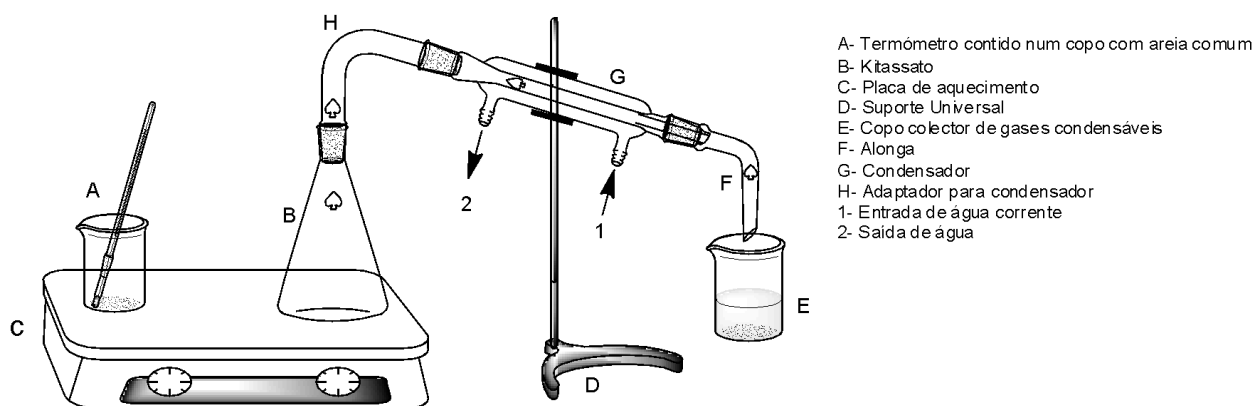


Figura 24. Esquema de pirólise laboratorial. Fonte: adaptado de (Mohapatra & Singh, 2021)

3.3.1. Obtenção do Vinagre bruto da Madeira

O Vinagre bruto foi obtido após as 3 horas de pirólise. Retirou-se o frasco colector dos gases do esquema de pirólise e tapou-se. Em seguida, levou-se o frasco a pesagem, rotulou-se e conservou-se o Vinagre bruto a uma temperatura abaixo dos 25 °C protegido da luz.

3.3.2. Obtenção do Alcatrão vegetal e Carvão vegetal

Passadas 3 horas de pirólise, removeu-se o kitassato da placa aquecedora com o auxílio a uma pinça e colocou-se em repouso no dessecador até atingir a temperatura ambiente.

Após o arrefecimento do kitassato, retirou-se o mesmo do dessecador, removeu-se o carvão vegetal com auxílio a uma pinça, levou-se o carvão a pesagem e conservou-se o carvão num papel de alumínio.

Em seguida, mediu-se 25 mL de metanol e transferiu-se para o kitassato, levou-se ao agitador a 154 rpm por 20 minutos. Removeu-se o kitassato do agitador, filtrou-se a mistura para um copo com auxílio a um funil e um papel de filtro previamente pesado. Deixou-se secar o papel usado para filtrar a mistura, levou-se a pesagem e transferiu-se o resíduo para um frasco com auxílio a uma espátula e rotulou-se (Ku & Mun, 2006).

O copo que continha o filtrado, foi levado a evaporação numa manta elétrica. Após a secagem, levou-se o resíduo a pesagem e transferiu-se o resíduo para um frasco e rotulou-se.

3.4. Leitura do pH do Vinagre Bruto

As leituras de pH foram realizadas com pHmetro (BIOBASE: PHS-25CW Benchtop) calibrado com soluções tampão de pH 4 e pH 10. As leituras de pH do Vinagre da Casca e da Madeira foram realizadas para as três réplicas de cada amostra (Sperotto, 2014).

3.5. Análise TG/DTG da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora*

Pedaços de Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora* foram convertidos em pó por um moinho de martelos rotativos. Os estudos de estabilidade térmica foram realizados por TG em um TA Instruments SDT Q600. Tamanho de cerca de 16 mg foi usado no caso da amostra da Casca e 18 mg no caso da amostra de Madeira. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumina abertos. Um fluxo de 100 mL/min de gás de nitrogênio foi usado. O programa térmico consistiu em uma etapa isotérmica de 10 min a 115 °C, seguida por uma rampa de 20 °C/min de 20 a 800 °C.

3.6. Análise do Alcatrão e Vinagre Bruto da Madeira por GC-MS

3.6.1. Extração dos componentes da fração solúvel do Alcatrão, da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora*

Em 2 tubos de centrífuga, transfere-se em separado, a fração solúvel do alcatrão da Casca e da Madeira. Em ambos tubos, adicionou-se 2 mL de metanol e levou-se ao Vortex a 3000 rpm por 2 min, adicionou-se 2 g de Na₂SO₄ e levou-se a centrifugadora a 5000 rpm por 5 minutos. Em seguida, decantou-se a mistura e na solução resultante adicionou-se 2 g de sólido QuEChERS anidro, levou-se ao Vortex a 3000 rpm por 30 segundos e levou-se a centrifugadora a 5000 rpm por 5 minutos. Filtrou-se a mistura com um filtro de 0,45µm para um tubo de leitura em GC-MS (Moldoveanu & David, 2002).

3.6.2. Extração dos componentes do Vinagre Bruto da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora*

Em 2 tubos de centrífuga, transfere-se em separado, o Vinagre bruto da Casca e da Madeira. Em ambos tubos, adicionou-se 2 mL de metanol e levou-se ao Vortex a 3000 rpm por 2 min, adicionou-se 4 g de Na₂SO₄ e levou-se a centrifugadora a 6000 rpm por 10 minutos. Em seguida, decantou-se a mistura e na solução resultante adicionou-se 2 g de sólido QuEChERS anidro, levou-se ao Vortex a 3000 rpm por 30 segundos e levou-se a centrifugadora a 6000 rpm por 10 min. Em seguida filtrou-se a mistura com um filtro de 0,45µm para um tubo de leitura em GC-MS (Moldoveanu & David, 2002).

3.6.3. Condições de análise por GC-MS do Alcatrão e Vinagre da Madeira de *Corymbia citriodora*

3.6.3.1. Alcatrão vegetal

A composição química da fração do Alcatrão solúvel em metanol, da Casca e da Madeira, foi determinada em um sistema Agilent, composto por um cromatógrafo a gás modelo 7820A com coluna capilar de sílica fundida (25 m de comprimento × 0,22 mm de diâmetro interno, espessura de filme de 0,25 µm) e um detector seletivo de massa (MSD) modelo 5977B com energia de ionização ajustada de 70 eV. A temperatura do forno foi elevada de 50 para 280 °C a uma taxa de 5 °C/min e mantida a 280 °C por 15 min. Foi usado o hélio como gás de arraste, com uma vazão de 0,8 mL/min, temperaturas de interface e fonte de íons de 200 °C. Para cada Alcatrão, da Casca e da Madeira, foi injetado automaticamente 1,0 µL.

Os compostos foram identificados comparando-os com os relatados na literatura e na biblioteca de computador NIST14. (Ku & Mun, 2006).

3.6.3.2. Vinagre bruto

A composição química do Vinagre bruto da Casca e da Madeira, foi determinada em um sistema Agilent, composto por um cromatógrafo a gás modelo 7820A com coluna capilar de sílica fundida (25 m de comprimento × 0,22 mm de diâmetro interno, espessura de filme de 0,25 µm) e um detector seletivo de massa (MSD) modelo 5977B com energia de ionização ajustada de 70 eV. O gás de arraste foi o hélio, com uma vazão de 0,8 mL/min. As temperaturas do injetor e do detector foram definidas respectivamente em 250 °C e 250 °C. O programa do GC foi definido da seguinte forma: a temperatura inicial era de 60 °C e mantida por 10 min, depois aumentada em 2 °C/min até 80 °C e mantida por 5 min, depois aumentada em 2 °C/min até 110 °C e mantida por 6 min, depois aumentada em 2 °C/min para 120 °C e mantida por 5 min e, finalmente, aumentada em 2 °C/min para 180 °C e mantida a 180 °C por 2 min. Para cada Vinagre, da Casca e da Madeira, foi injetado automaticamente 1,0 µL.

A interpretação do espectro de massa foi feita comparando a distribuição de pico com a base de dados da biblioteca *National Institute Standard and Technology* (NIST MS 14.0, Gaithersburg, MD, EUA). (Yang *et al.*, 2016a).

3.7. Análise estatística dos dados

Os rendimentos da extração, assim como as leituras de pH foram expressas como $\bar{X} \pm ts/\sqrt{n}$. A significância estatística das diferenças entre as médias dos resultados foi determinada usando a ANOVA e o teste de Tukey, a um nível de confiança de 95% usando o Excel.

4. RESULTADOS

4.1. Extração do AVM da Casca e da Madeira e leitura do pH do Vinagre bruto de *Corymbia citriodora*

Ilustram-se na tabela 4, os rendimentos da extração do alcatrão e Vinagre da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora*, assim como os valores de pH do Vinagre bruto das mesmas amostras.

Tabela 4. Rendimento gravimétrico dos produtos de pirólise laboratorial e valores de pH do Vinagre bruto da Casca e da Madeira das diferentes espécies em estudo. Cv- Carvão vegetal, AVM- Alcatrão e Vinagre da Madeira, GnC- Gases não Condensáveis.

Espécie	Amostra	Rendimento dos produtos %(m/m)			pH do Vinagre bruto
		Cv	AVM	GnC	
<i>Corymbia citriodora</i>	Casca	52,58 ^a ± 5,33	21,93 ^a ± 1,90	25,49 ^{a,b,c} ± 5,20	2,28 ^a ± 0,28
	Madeira	47,84 ^a ± 1,66	22,75 ± 2,26	29,42 ^{a,b,c} ± 1,94	2,23 ^{a,b,c} ± 0,08
<i>Mangifera indica</i>	Casca	52,02 ^a ± 1,06	19,44 ^b ± 2,36	28,54 ^{b,a} ± 3,36	2,33 ^a ± 0,09
	Madeira	41,58 ^b ± 1,19	25,72 ± 4,28	32,69 ^{b,a} ± 3,22	2,22 ^{b,a} ± 0,04
<i>Trichilia emetica</i>	Casca	62,62 ^b ± 7,45	14,95 ^c ± 2,23	22,43 ^{c,a} ± 5,68	3,17 ^b ± 0,07
	Madeira	47,49 ^a ± 3,25	23,41 ± 3,53	29,11 ^{c,a} ± 4,27	2,28 ^{c,a} ± 0,06

pH e Rendimento dos productos com a (as) letra (as) igual (ais) no mesmo tipo de amostra, significa que não são significativamente diferentes entre si.

4.2. Análise TG/DTG da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora*

Os plots da análise Termogravimétrica e Termogravimetria derivada da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora*, estão representados nas figuras 25 e 26.

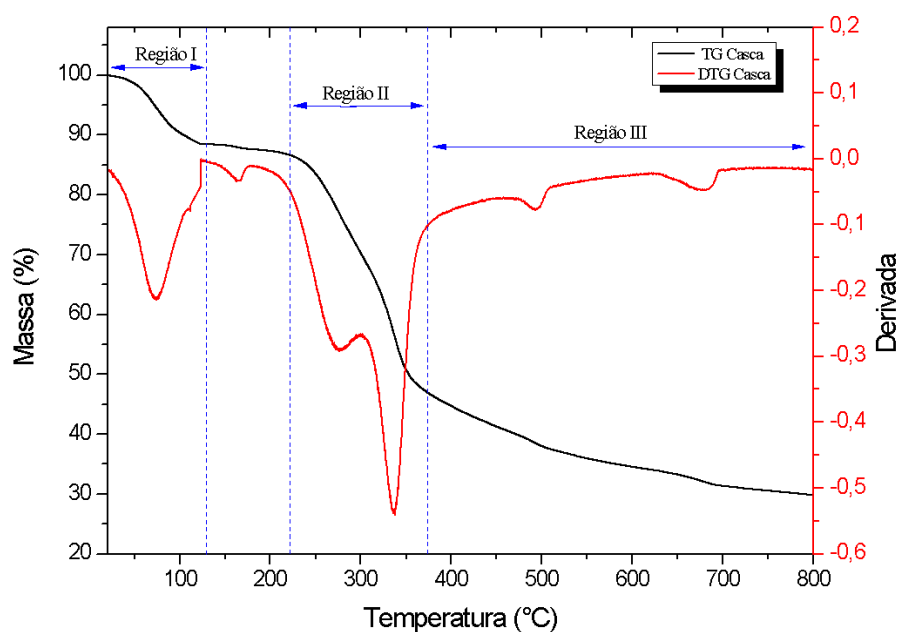


Figura 25. Curvas da análise TG e DTG da Casca de *Corymbia citriodora*.

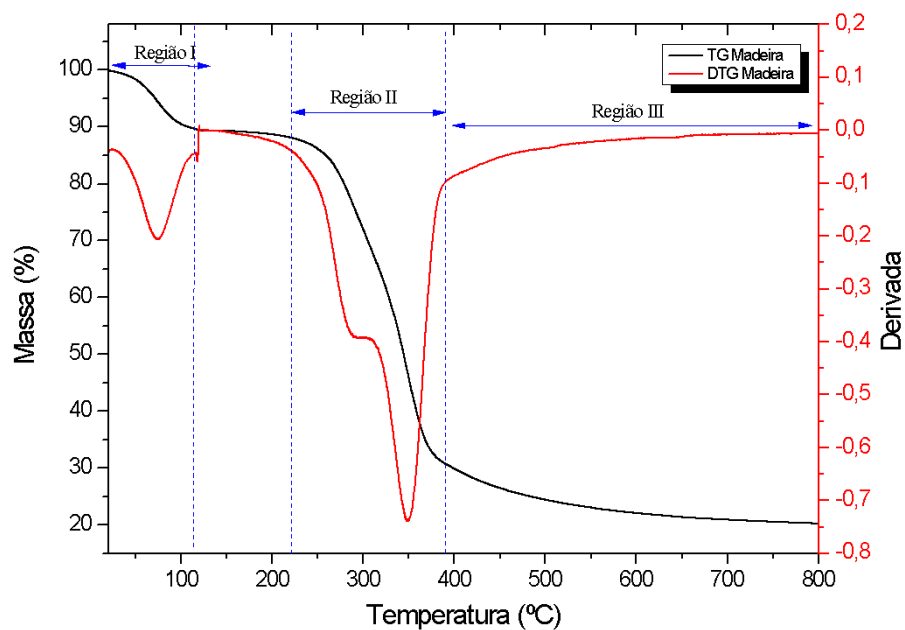


Figura 26. Curvas da análise TG e DTG da Madeira de *Corymbia citriodora*.

4.3. Resultados da Análise por GC-MS

Neste capítulo encontra-se os cromatogramas, as tabelas e as estruturas dos respectivos compostos identificados pela análise GC-MS da fração solúvel do alcatrão, da Casca e da Madeira, assim como do Vinagre bruto das mesmas amostras.

Análise do Alcatrão solúvel da Casca de *Corymbia citriodora*

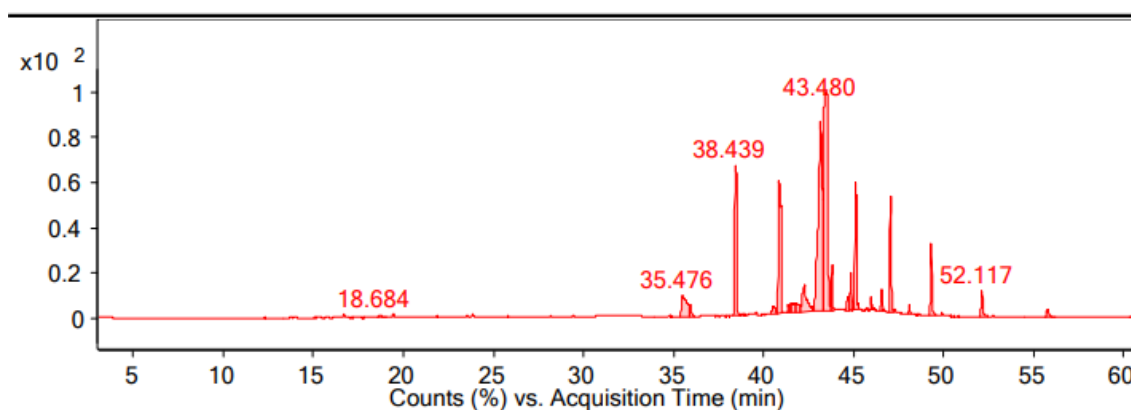


Figura 27. Cromatograma do Alcatrão solúvel da Casca de *Corymbia citriodora*.

Tabela 5. Compostos identificados na fração solúvel do Alcatrão da Casca e os respectivos tempos de retenção.

RT (min)	Composto identificado	Estrutura
18,68	3-metilbenzeno-1,2-diol	28
40,54	Tetracosano	29
41,52	bis(5-metilhexil) ftalato	30
41,67	dodecan-2-il-heptilftalato	31
42,75	2-(2-(2-metoxi-1,1-dimetil-6-oxooctahidro-1H-2,4a-(epoxi metano)naftalen-5-il)etil)-2-metil-3-oxociclopentilacetato	32
43,48	bis(2-etilhexil) ftalato	33
43,80	Hexacosano	34
46,56	Nonacosano	35
48,10	desconhecido	--

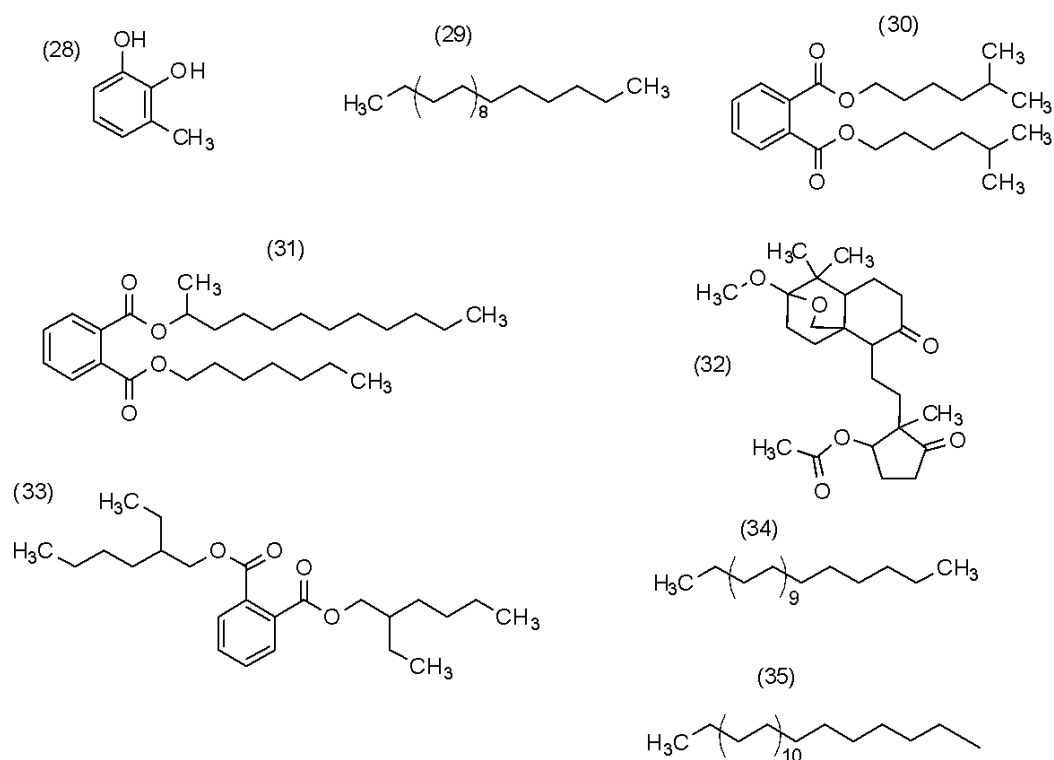


Figura 28. Compostos identificados no Alcatrão de Casca de *Corymbia citriodora*.

Análise do alcatrão solúvel da Madeira de *Corymbia citriodora*

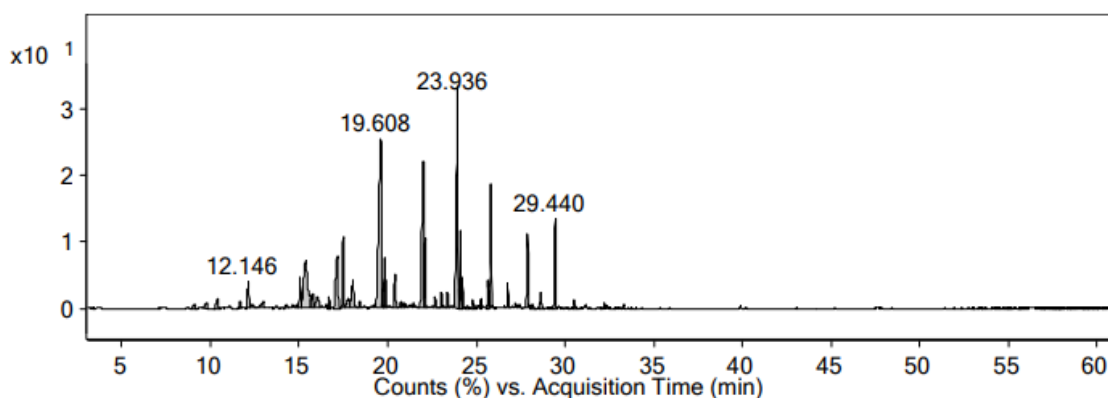


Figura 29. Cromatograma do Alcatrão solúvel da Madeira de *Corymbia citriodora*.

Tabela 6. Compostos identificados na fração solúvel do Alcatrão da Madeira, e os respectivos tempos de retenção.

RT (min)	Composto identificado	Estrutura
10,41	3-hidroxi-2-metilciclopent-2-enona	36
12,15	2-metoxifenol	37
15,37	Pirocatecol	38
17,45	3-metoxibenzeno-1,2-diol	39
17,48	4-etil-2-metoxifenol	40
18,03	3-metilbenzeno-1,2-diol	41
19,62	2,6-dimetoxifenol	42
19,83	2,6-dimetoxifenil formiato	43
20,41	4-etilbenzeno-1,3-diol	44
20,73	1,2,3-trimetoxi-5-metilbenzeno	45
20,88	2-(2,4-dimetoxifenil) etanamina	46
21,99	1,2,4-trimetoxibenzeno	47
22,09	4-methoxi-2-metil-1-tiometil benzeno	48
23,02	2-isopropil-5-metilbenzeno-1,4-diol	49
23,36	2,5-di-tert-butilfenol	50
24,10	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) propan-2-ona	51

24,20	5-sec-butilbenzeno-1,2,3-triol	52
24,78	2-tertbutil-4-metoxifenol	53
25,65	4-alil-2,6-dimetoxifenol	54
26,77	desconhecido	-
27,88	(E)-2,6-dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il) fenol	55
28,62	1-(2-hidroxi-4,6-dimetoxifenil) etanona	56
29,44	1-(2,6-dihidroxi-4-metoxifenil) butan-1-ona	57
32,23	metil 13-metilpentadecanoato	58

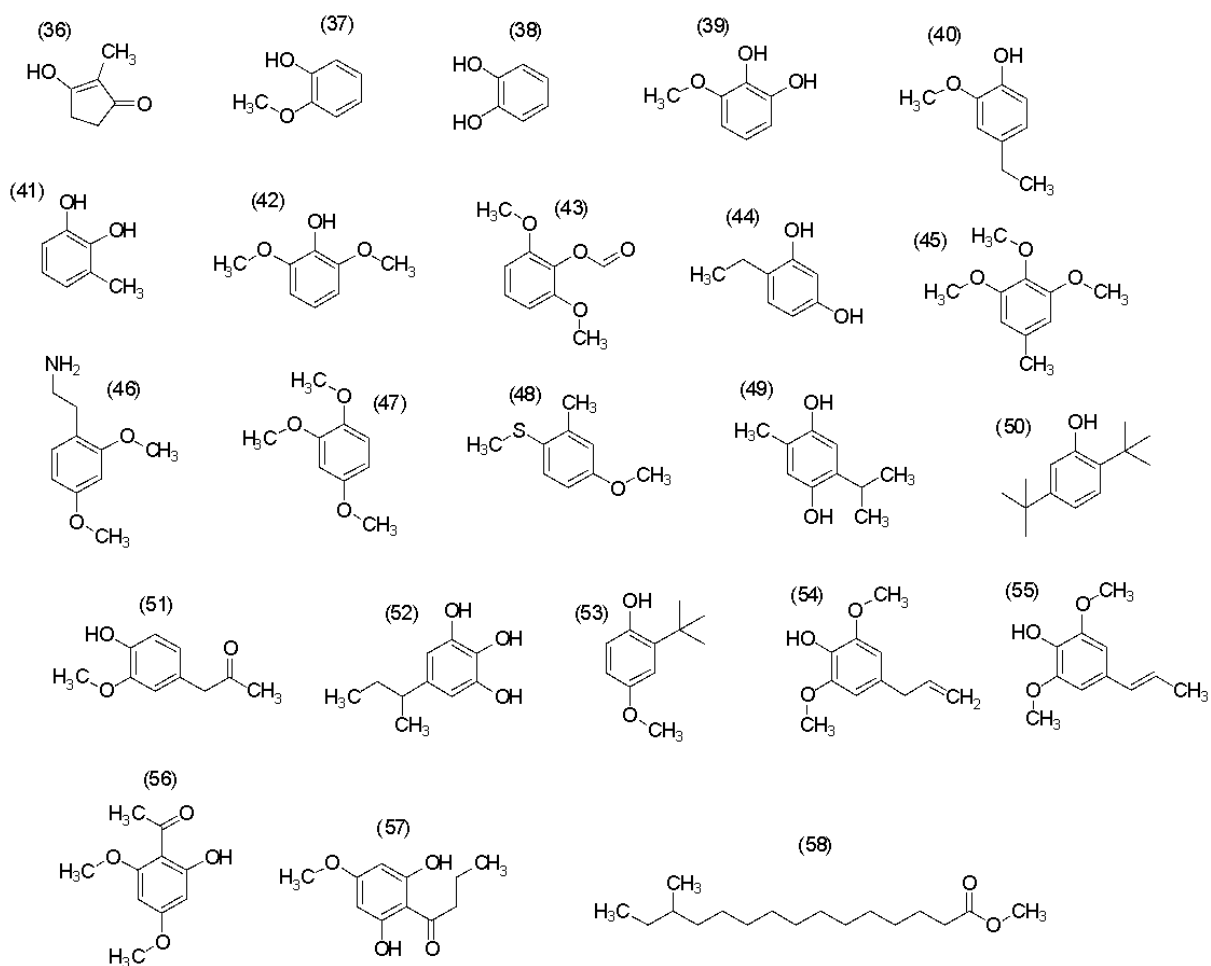


Figura 30. Compostos identificados no Alcatrão da Madeira de *Corymbia citriodora*.

Análise do Vinagre bruto da Casca de *Corymbia citriodora*.

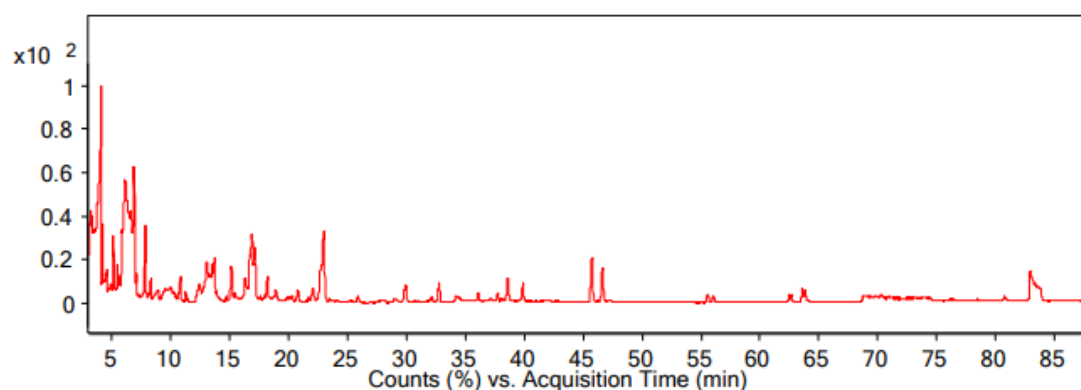


Figura 31. Cromatograma do Vinagre bruto da Casca de *Corymbia citriodora*.

Tabela 7. Compostos identificados no Vinagre bruto da Casca, e os respectivos tempos de retenção.

RT (min)	Composto identificado	Estrutura
5,14	Piridina	59
6,14	3-Furaldeído	60
6,88	1,3-dimetilpirazol	61
7,82	ácido 2-metilenociclopropano carboxílico	62
13,55	5-metilfuran-2-carbaldeído	63
13,71	3,4,5-trimetil-1H-pirazol	64
15,15	ácido 4-hidroxifenil fosfônico	65
16,88	2-metoxifenol	66
18,22	2-hidroxi-3-metilciclopent-2-enona	67
22,99	Desconhecido	-
32,76	5-metil-2-metoxifenol	68
39,88	4-etil-2-metoxifenol	69
45,74	2,6-dimetoxifenol	70

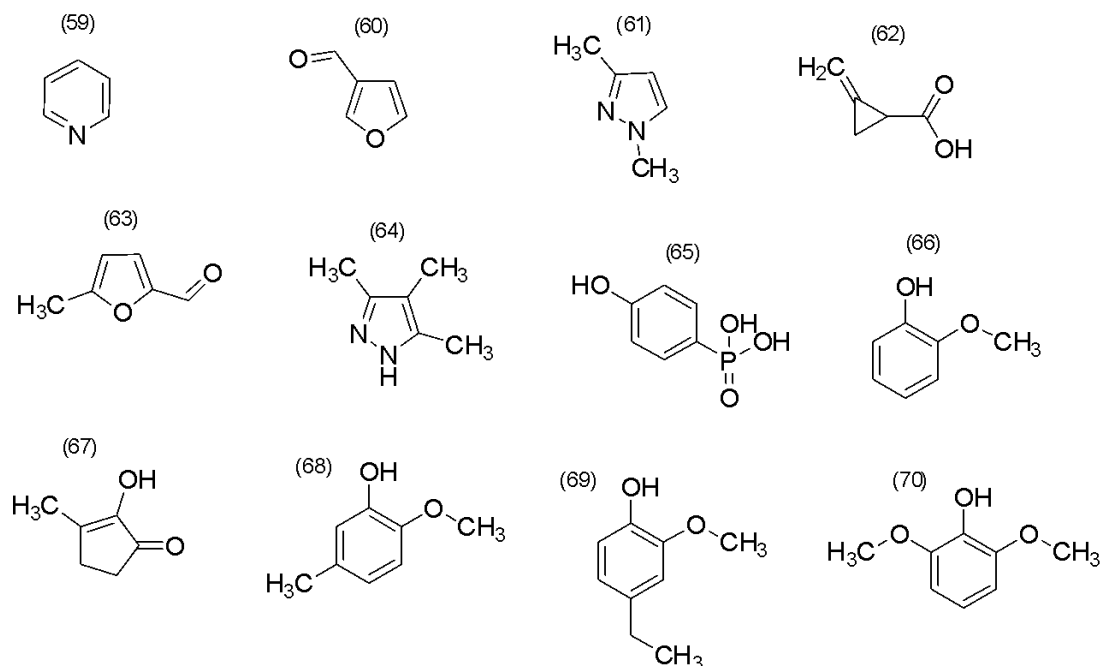


Figura 32. Compostos identificados no Vinagre bruto da Casca de *Corymbia citriodora*.

Análise do Vinagre bruto da Madeira de *Corymbia citriodora*.

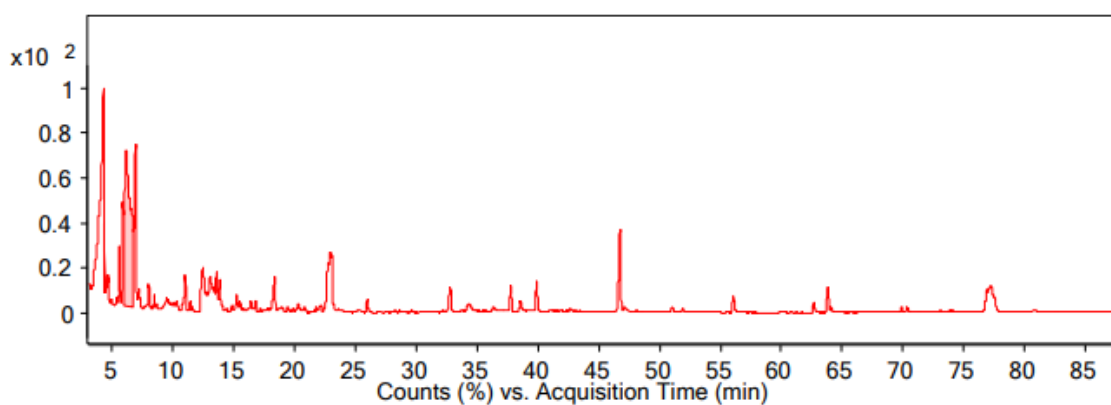


Figura 33. Cromatograma do Vinagre bruto da Madeira de *Corymbia citriodora*.

Tabela 8. Compostos identificados no Vinagre bruto da Madeira, e os respetivos tempos de retenção.

RT (min)	Composto identificado	Estrutura
6,15	3-Furaldeído	71

12,64	2-(furan-2-il) -2-metoxietanol	72
13,05	5-metilfuran-2-carbaldeído	73
18,37	3-hidroxi-2-metilciclopent-2-enona	74
22,77	2-metoxifenol	75
25,98	3-etil-2-hidroxiciclopent-2-enona	76
32,79	5-metil-2-metoxifenol	77
37,76	1,3-di-tert-butilbenzeno	78
39,90	4-etil-2-metoxifenol	79
46,75	2,6-dimetoxifenol	80
56,06	4-metil-2,6-dimetoxifenol	81
63,81	5-metil-1,2,3-trimetoxibenzeno	82

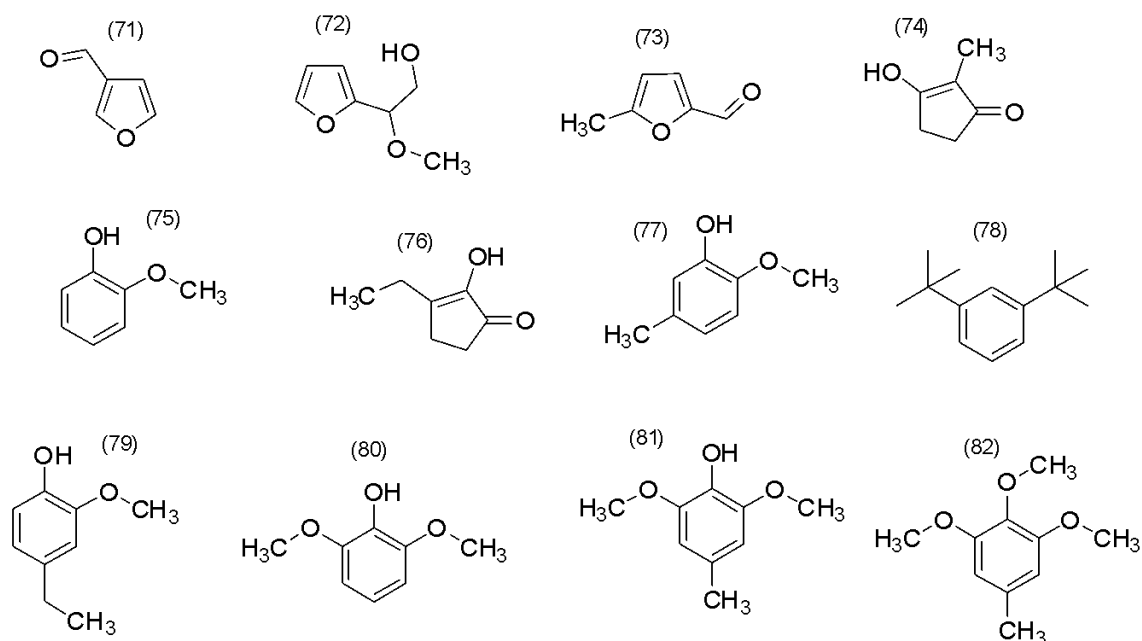


Figura 34. Compostos identificados no Vinagre bruto da Madeira de *Corymbia citriodora*.

5. DISCUSSÃO

Extração do AVM da Casca e da Madeira e leitura do pH do Vinagre bruto de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*.

A tabela 4, apresenta os rendimentos do Alcatrão e Vinagre da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*, assim como o resto dos seus produtos de pirólise. As Cascas apresentaram rendimentos médios de 21,93%, 19,44% e 14,95% em AVM para *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* respectivamente. A Casca de *C.citriodora* apresentou maior rendimento e o menor rendimento foi da Casca de *T.emetica*. Aplicando o teste estatístico ANOVA, verifica-se que a diferença entre os rendimentos dessas amostras é significativa (vide anexos), e o teste de TUKEY confirma que cada uma das amostras difere significativamente de outra, como esta ilustrado na tabela 4. Para as amostras de Madeira, os rendimentos médios foram de 22,75%, 25,72% e 23,41% em AVM para *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* respectivamente. A Madeira de *M.indica* apresentou o maior rendimento e o menor rendimento foi da Madeira de *C.citriodora*. De acordo com o teste estatístico ANOVA, a diferença entre os rendimentos dessas amostras não é significativa.

Segundo o Wang & Luo (2017) & Sinha *et al.*, (2004) o rendimento dos Gases Condensáveis obtidos do processo de pirólise da biomassa depende do tipo de reactor ou pirolisador e as condições de operação do processo, estas condições são a taxa de aquecimento, a temperatura

final e o tempo de residência dos gases na zona de reação causada pelo tipo de atmosfera do pirolisador. Dhyani & Bhaskar (2019), citam que o rendimento gravimétrico do produto líquido obtido na pirólise lenta da biomassa lignocelulósica, se encontra no intervalo de 25-30%. O baixo rendimento obtido na Madeira de *C.citriodora*, *T.emetica* e em todas as amostras da Casca, foi causado principalmente pela ausência de um gás de fluxo no pirolisador, de acordo com o Park *et al.* (2008), o gás inerte e não condensável arrastaria os gases formados durante o processo e os vapores condensariam com maior eficiência, isso faria com que o rendimento do produto líquido aumentasse, conforme diz o princípio de *Le Chatelier*.

Para o Carvão formado a partir das Cascas, obteve-se rendimentos médios de 52,58%, 52,02% e 62,62% para *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* respectivamente. O maior rendimento em Carvão vegetal foi obtido de *T.emetica* e a *M.indica* apresentou o menor teor em Carvão vegetal. O teste estatístico ANOVA, mostrou que há uma diferença significativa entre os rendimentos em Carvão vegetal obtido das Cascas, e o teste de TUKEY mostra que somente as espécies de *C.citriodora* e *M.indica* não são significativamente diferentes entre si (anexos). Quanto ao carvão formado a partir das Madeiras, obteve-se rendimentos médios de 47,84%, 41,58% e 47,49% para *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* respectivamente. O maior rendimento foi obtido de *C.citriodora* e o menor rendimento foi obtido da *M.indica*. O teste de ANOVA mostrou que há uma diferença significativa entre os rendimentos em Carvão vegetal obtido das Madeiras, e o teste de TUKEY ilustra que somente as espécies de *C.citriodora* e *T.emetica* é que não diferem significativamente.

Observando a tabela 4, verifica-se o maior rendimento em Carvão vegetal em relação ao resto dos produtos de pirólise nas amostras de Cascas, assim como nas amostras de Madeira das diferentes espécies, e de acordo com o Basu (2010), a carbonização tem como objectivo o maior rendimento em Carvão vegetal. Observa-se que a formação do carbono fixo nas amostras de Casca foi maior que a da Madeira dentro da mesma espécie. Segundo o Rowell *et al.*, (2005), a Casca da biomassa lignocelulósica possui menor teor em celulose e hemicelulose e maior teor em lignina comparada a Madeira da mesma espécie, a temperatura de 350°C ocorre a maior degradação da celulose e hemicelulose, havendo uma perda maior de massa na Madeira comparado a Casca.

Para os Gases não Condensáveis, determinou-se uma média de 25,49%, 28,54% e 22,43% para as Cascas de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* respectivamente. A Casca de *M.indica* libertou a maior quantidade de Gases não Condensáveis e a *T.emetica* libertou a menor quantidade. A ANOVA mostra uma diferença significativa entre o rendimento dos GnC obtido das Cascas, e o teste de TUKEY ilustra que essa diferença surge somente entre as amostras de *M.indica* e *T.emetica*. A Madeira de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* libertou em média 29,42%, 32,62% e 29,11% em GnC respectivamente. A Madeira de *M.indica* demonstrou a maior libertação dos GnC e a Madeira de *T.emetica* a menor libertação. De acordo com a ANOVA aplicado, há uma diferença significativa entre a quantidade de gases libertados pelas amostras de Madeira, e o teste de TUKEY mostra que somente o %GnC entre as Madeiras de *M.indica* e *T.emetica* é que são significativamente diferentes.

Verifica-se que as amostras de Madeira possuem maior rendimento em GnC que as amostras de Casca da mesma espécie. A Madeira por possuir maior quantidade de celulose, que por sua vez possui grupos carbonílicos (C=O) e maior quantidade de hemicelulose que possui grupos carboxílicos (COOH), de acordo com o Shafizadeh (1982), a degradação térmica da celulose e hemicelulose produz maior quantidade de CO e CO₂ respectivamente, comparado a Casca. O Shafizadeh (1982), também cita que o CO e CO₂ são os maiores constituintes dos GnC.

A tabela 4 ilustra também os valores de pH medidos nos Vinagres brutos das amostras de Casca e da Madeira das diferentes espécies em estudo. Para as amostras da Casca, o Vinagre Bruto teve o valor de pH em média de 2,28 2,33 e 3,17 para *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* respectivamente. O teste de ANOVA aplicado, mostra que existe uma diferença significativa no Vinagre bruto entre as amostras de Casca, e o teste de TUKEY mostra que essa diferença só não é significativa para as amostras de *C.citriodora* e *M.indica*. Para as amostras de Madeira, o Vinagre Bruto teve o valor de pH em média de 2,23 2,22 e 2,28 para *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* respectivamente. O teste de ANOVA aplicado, mostra que existe uma diferença significativa no Vinagre bruto entre as amostras de Madeira, e o teste de TUKEY mostra que essa diferença só é significativa para as amostras de *M.indica* e *T.emetica*.

Para as amostras de Casca, assim como as amostras de Madeira os valores de pH do Vinagre Bruto medidos, são menores que 7, de acordo com Buck *et al.* (2010), os Vinagres da Casca e da Madeira da *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* são soluções ácidas,

devido a maior presença de compostos fenólicos e seus derivados. Portanto, verifica-se que o Vinagre bruto da *C.citriodora* é o mais ácido e o da *T.emetica* o menos ácido nas amostras de Casca, a *M.indica* mais ácida e a *T.emetica* menos ácida nas amostras de Madeira.

Análise TG/DTG da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora*

As curvas de perda de massa (TG) e as curvas de taxa de perda de massa (DTG) para amostras de Casca e Madeira em atmosfera de nitrogênio durante o intervalo de temperatura de 20 a 800 °C, na taxa de aquecimento de 20 °C/min, são apresentadas nas figuras 25 e 26 respectivamente. A decomposição térmica mostra que toda a pirólise da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora* pode ser dividida em três regiões (Figuras 25 e 26).

A Região I, o Sharma & Mohanty (2021), designam como região de desidratação. Isto porque ocorre a libertação de moléculas de H₂O fracamente ligada aos componentes biopoliméricos, assim como a degradação de algumas substâncias que compõem os extrativos, tais como os metabólitos secundários, a curva de DTG mostra a formação de um pico para a temperatura de ~70 °C para ambas amostras. Esta região é observada até a temperatura de ~130 °C e ~115 °C (Figura 25 e 26) para Casca e Madeira respectivamente, e tendo se determinado a perda de massa de ~11,50% e ~10,60% para a Casca e Madeira respectivamente.

A Região II, entre as temperaturas de 225 a 370 °C para a Casca e entre 220 a 390 °C para a Madeira (Figura 25 e 26), é a zona principal da pirólise para a *Corymbia citriodora*. Nesta região, determinou-se a perda de massa de ~40,70% e ~58,02 para a Casca e a Madeira respectivamente. Segundo o Nsafu *et al.* (2015) & Sebío-Puñal *et al.* (2012), a decomposição térmica da celulose, hemicelulose e lignina nestes intervalos de temperaturas é predominante, havendo a libertação de compostos voláteis condensáveis e não condensáveis, sendo o Vinagre Bruto gerado pela fração condensável, e a reatividade dos componentes da biomassa vai aumentando à medida que a temperatura também vai aumentando. Ainda nesta zona, as curvas de DTG mostram a formação de um ombro e um pico bem definido para a temperatura ~350° C para as amostras de Casca e Madeira. De acordo com Sebío-Puñal *et al.* (2012), a hemicelulose degrada-se entre a temperatura de 225 a 310 °C correspondendo aos ombros nas curvas DTG (Figuras 25 e 26), a celulose degrada-se entre o intervalo de 290 a 370 °C correspondendo aos picos principais nas mesmas figuras e a lignina degrada-se num intervalo maior de temperatura que compreende entre 250 a 700 °C.

A Região III nas curvas TG e DTG, compreende de 370 e 390 até aos 800 °C para a Casca e Madeira respectivamente. O Moore *et al.* (2015), citam esta zona como sendo a zona de pirólise passiva, onde ocorre a decomposição térmica maciça da lignina. A substância formada é o Carvão Vegetal que com o aumento de temperatura é oxidada formando CO₂, CO, H₂O_(v). As perdas de massa determinadas foram de ~16,40% e ~ 10,70% para a Casca e Madeira respectivamente.

Análise por GC-MS

Alcatrão solúvel

As figuras 27 e 29 ilustram os cromatogramas da análise qualitativa por GC-MS do alcatrão da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora* respectivamente. As estruturas dos constituintes do Alcatrão vegetal da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora* foram obtidas comparando seus espectros de massa com o banco de dados do NIST MS 14.

Pela análise feita ao Alcatrão vegetal, revelou-se uma diversidade de compostos para a Casca e a Madeira, o que torna o alcatrão vegetal numa mistura complexa de compostos voláteis e semi-voláteis. Dos 9 compostos detectados no Alcatrão da Casca, o composto com o TR de 48,10 min não foi identificado e dos 23 compostos detectados para o Alcatrão da Madeira só o composto com TR de 26,77 min não foi identificado. Os compostos identificados no alcatrão da Casca de *Corymbia citriodora* (Tabela 5) podem ser agrupados como Alcanos de cadeia longa (tetracosano, hexacosano e nonacosano), derivados do Ácido ftálico (bis(5-metilhexil) ftalato, dodecan-2-il-heptilftalato e bis(2-etilhexil) ftalato), derivado do Pirocatecol (3-metilbenzeno-1,2-diol) e biciclo (2-(2-(2-metoxi-1,1-dimetil-6-oxooctahidro-1H-2,4a(epoximetano) naftalen-5-il) etil)-2-metil-3-oxociclopentilacetato). Para o Alcatrão da Madeira (Tabela 6) temos o derivados de Fenol (2,5-di-tert-butilfenol, 4-etilbenzeno-1,3-diol, 2-tertbutil-4-metoxifenol, 2-isopropil-5-metilbenzeno-1,4-diol), Pirocatecol e derivados (benzeno-1,2-diol, 3-metoxibenzeno-1,2-diol, 3-metilbenzeno-1,2-diol, 5-sec-butylbenzeno-1,2,3-triol), Guaiacol e derivado (2-metoxifenol, 4-etil-2-metoxifenol), Siringol e derivados (2,6-dimetoxifenol, 4-alil-2,6-dimetoxifenol, (E)-2,6-dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il) fenol), derivados de Benzeno (4-methoxi-2-metil-1-tiometil benzeno, 1,2,3-trimetoxi-5-metilbenzeno, 1,2,4-trimetoxibenzeno), Cetonas (3-hidroxi-2-metilciclopent-2-enona, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) propan-2-ona, 1-(2-hidroxi-4,6-dimetoxifenil) etanona,

1-(2,6-dihidroxi-4-metoxifenil) butan-1-ona), Ésteres (metil 13-metilpentadecanoato, 2,6-dimetoxifenil formiato) e Composto Nitrogenado (2-(2,4-dimetoxifenil) etanamina).

Dos compostos identificados, somente o 3-metilbenzeno-1,2-diol foi identificado no Alcatrão da Casca e da Madeira, sendo que os restantes compostos foram identificados num Alcatrão e não no outro e vice-versa. De acordo com o Sui *et al.* (2022), a disparidade da composição lignocelulósica entre a Casca e a Madeira da mesma espécie é a principal causa da diferença entre a composição do Alcatrão das mesmas amostras, levando também em conta as condições de operação do processo e o tamanho da matéria-prima.

Estudo feito pelo Ku & Mun (2006), relatou a identificação de mais de 30 compostos orgânicos no Alcatrão vegetal obtido pela pirólise da biomassa de diferentes espécies. Dos compostos identificados no alcatrão de *Pinus densiflora* se encontram em maior quantidade o Fenol (3,14%), 2-metoxifenol ou Guaiacol (4,47%), 4-metil-2-metoxifenol (6,46%), p-metilSiringol ou 4-metil-2,6-dimetoxifenol (7,04%) e trans-PropenilSiringol (12,31%).

O Almeida (2012), realizou um estudo com a identificação de 36 compostos no Extrato Pirolenhoso do *Eucalyptus*, e nenhum deles foi identificado no Alcatrão da Casca de *C.citriodora* no presente estudo. Porém, no Alcatrão da Madeira de *C.citriodora* os compostos semelhantes que foram identificados são benzeno-1,2-diol (Pirocatecol), 4-etil-2-metoxifenol (p-etilGuaiacol), 2,6-dimetoxifenol (Siringol) e 1,2,4-trimetoxibenzeno, o Almeida (2012) relata que o percentual relativo foi de 4,69%, 1,89%, 9,79% e 2,05% para os compostos respectivamente.

O Mohan *et al.* (2006), afirma que a caracterização química completa do Alcatrão vegetal é difícil ou quase impossível de se realizar, uma vez que o Alcatrão contém componentes polares e não voláteis e espécies de grande peso molecular. Para uma caracterização completa do Alcatrão é necessário que haja uma análise envolvendo várias técnicas como o HPLC e HPLC/*eletrospray* MS (compostos não voláteis), FTIR (grupos funcionais), GPC (distribuições de peso molecular), e NMR (tipos de hidrogênios ou carbonos em grupos estruturais específicos).

A formação dos compostos do Alcatrão ocorre por diferentes mecanismos de degradação térmica da biomassa, as moléculas da celulose, hemicelulose e lignina se quebram produzindo fragmentos dos polímeros originais, ocorrendo em seguida as reacções de despolimerização, desidratação, cisão do anel, re-polimerização, descarboxilação, rearranjo e muito mais. Os

compostos como o Siringol, Guaiacol, Pirocatecol e benzeno ou fenol são obtidos pela degradação térmica da lignina que é formada por unidades de p-hidroxifenil, guaiacil e siringil. Os compostos como o furfural são obtidos pela degradação térmica da celulose, e as hemiceluloses originam mais os bicíclios (Tame *et al.*, 2007).

Os derivados do Ácido ftálico identificados no Alcatrão da Casca de *C.citriodora*, podem ser reaproveitados na indústria de polímeros como plastificantes. Plastificantes são aditivos que conferem flexibilidade necessária a plásticos rígidos para certas aplicações. O DEHP (bis(2-etilhexil) ftalato) é um plastificante padrão internacionalmente usado para o PVC, e as propriedades dos outros plastificantes são geralmente relatadas em relação as do DEHP. A função principal do DEHP é amaciar plásticos como o PVC que de outra forma seriam rígidos, 90% do DEHP é usado como plastificante para o PVC, isto porque o DEHP apresenta boa gelificação, eficiência de plastificação e viscosidade adequada, propriedades em emulsões que tornam o PVC ideal para a maioria da sua utilização (Lorz *et al.*, 2007).

Siringol e derivados, Guaiacol e derivados, Pirocatecol e derivados constituem o maior número de compostos identificados no alcatrão da Madeira, estes compostos fenólicos foram também identificados no Vinagre bruto da Casca e da Madeira de *C.citriodora*, podem estabilizar os radicais livres, tendo uma capacidade antioxidante significativa comparado a antioxidantes comerciais. São usados como conservantes nos alimentos, principalmente no pescado (Yang *et al.*, 2016a).

Vinagre bruto

As figuras 31 e 33 ilustram os cromatogramas da análise qualitativa por GC-MS do Vinagre bruto da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora* respectivamente. As estruturas dos constituintes do alcatrão vegetal da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora* foram obtidas comparando os com a base de dados disponível na biblioteca NIST14.

Como ilustram as tabelas 7 e 8, a análise por GC-MS detectou 13 compostos nos quais somente o composto com o TR de 22,99 min não foi identificado no Vinagre Bruto da Casca e para o Vinagre Bruto da Madeira revelou um total de 12 compostos. Os compostos identificados no Vinagre da Casca (Tabela 7) podem ser agrupados como compostos Nitrogenados (Piridina, 1,3-dimetilpirazol e 3,4,5-trimetil-1H-pirazol), derivados de Furano (3-furaldeído e 5-metilfuran-2-carbaldeído), Guaiacol e derivados (2-metoxifenol, 2-metoxi-5-metilfenol e 4-etil-2-metoxifenol), derivado de Ácido fosfônico (ácido

4-hidroxifenil fosfónico), Cetona (2-hidroxi-3-metilciclopent-2-enona), Ácido carboxílico (ácido 2-metilenociclopropano carboxílico) e Siringol (2,6-dimetoxifenol). Os compostos identificados no Vinagre da Madeira (Tabela 8) podem ser agrupados como Derivados de furano (3-furaldeído, 2-(furan-2-il)-2-metoxietanol e 5-metilfuran-2-carbaldeído), Cetonas (3-hidroxi-2-metilciclopent-2-enona e 3-etil-2-hidroxiciclopent-2-enona), Siringol e derivado (2,6-dimetoxifenol e 4-metil-2,6-dimetoxifenol), Guaiacol e derivados (2-metoxifenol, 5-metil-2-metoxifenol e 4-etil-2-metoxifenol) e Derivados de benzeno (1,3-di-tert-butilbenzeno e 5-metil-1,2,3-trimetoxibenzeno).

Os compostos que foram identificados em ambos Vinagres Brutos foram o 3-Furaldeído, 5-metilfuran-2-carbaldeído, 2-metoxifenol, 2-hidroxi-3-metilciclopent-2-enona, 5-metil-2-metoxifenol, 4-etil-2-metoxifenol e 2,6-dimetoxifenol, de acordo com o Ingram *et al.* (2008), para poder comparar ambos Vinagres é preciso mais do que uma análise qualitativa, é relevante a quantidade de compostos identificados em ambas amostras e os restantes compostos identificados em uma amostra e não em outra.

Os compostos 3-Furaldeído, 5-metilfuran-2-carbaldeído, 2-hidroxi-3-metilciclopent-2-enona, 4-etil-2-metoxifenol e 2,6-dimetoxifenol identificados no VB da Casca de *C.citriodora*, também foram identificados pelo Almeida (2012), em seu estudo no extrato pirolenhoso de *Eucalyptus*, sendo as suas percentagens relativas 3,19%, 1,19%, 2,93%, 1,89% e 9,79% respectivamente. Para o VB da Madeira de *C.citriodora*, os compostos que também foram identificados pelo Almeida (2012), são os mesmos compostos identificados no VB da Casca de *C.citriodora* excepto o 4-etil-2-metoxifenol.

Em um estudo feito por Yang *et al.* (2016b), no Vinagre da Madeira de *Litchi chinensis* foram identificados 17 compostos nos quais o ácido acético não foi identificado e os maiores constituintes foram o 2,6-dimetoxifenol (29,54%), 2-metoxifenol (12,36%) e 3,5-dimetoxi-4-hidroxitolueno (11,07%). No presente trabalho não foi possível obter uma boa resolução do cromatograma e as respectivas áreas de cada composto identificado, o que dificultou a determinação da percentagem da área relativa para cada composto identificado.

Dos compostos identificados no VB da Casca e da Madeira de *C.citriodora* como é o caso dos derivados do furano (3-furaldeído, 2-(furan-2-il)-2-metoxietanol e 5-metilfuran-2-carbaldeído), estes compostos são relativamente usados como fungicidas e nematocidas em baixas concentrações, são também usados na indústria química para a síntese de novos polímeros baseados na química do anel do furano (Pignataro, 2010).

O Yang *et al.* (2016b) mostrou que a actividade antibacteriana do Vinagre de *Litchi chinensis* contra os patógenos clínicos resistentes a antibióticos é devida a compostos fenólicos como Siringol, Guaiacol e Pirocatecol. Compostos como o Guaiacol e derivados e Siringol e derivados foram identificados no Vinagre Bruto da Casca e da Madeira de *C.citriodora* o que implica que eles podem ser desenvolvidos em produtos estéreis úteis para aplicações médicas, de aquicultura e de criação de gado.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDACÕES

6.1. Conclusões

Foi possível fazer a extração do Alcatrão vegetal e Vinagre Bruto da Casca e da Madeira por carbonização de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*. Tendo-se obtido o rendimento de $(21,93 \pm 1,90) \%$, $(19,44 \pm 2,36) \%$ e $(14,95 \pm 2,23) \%$ em AVM da Casca de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* respectivamente. E para o AVM da Madeira, tendo-se obtido o rendimento de $(22,75 \pm 2,26) \%$, $(25,72 \pm 4,28) \%$ e $(23,41 \pm 3,53) \%$ para a *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* respectivamente. Os rendimentos em AVM entre as Cascas de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* são significativamente diferentes, e o rendimento em AVM entre as Madeiras de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica* não são significativamente diferentes.

A Casca e a Madeira de *Corymbia citriodora* mostram curvas de TG-DTG semelhantes, com a maior perda de massa na amostra de madeira em relação a amostra de casca durante a principal região de pirólise.

Foram identificados no Alcatrão vegetal da Casca de *Corymbia citriodora* Alcanos de cadeia longa, derivados do Ácido ftálico, derivado do Pirocatecol e biciclo. No Alcatrão da Madeira de *Corymbia citriodora* foram identificados derivados de Fenol, Pirocatecol e derivados, Guaiacol e derivado, derivados de Benzeno, Cetonas, Ésteres e Composto Nitrogenado. Para

o Vinagre Bruto da Casca de *Corymbia citriodora*, foram identificados compostos Nitrogenados, derivados de Furano, Guaiacol e derivados, derivado de Ácido fosfônico, Cetona, Ácido carboxílico e Siringol. No Vinagre Bruto da Madeira de *Corymbia citriodora* foram identificados Derivados de furano, Cetonas, Siringol e derivado, Guaiacol e derivados e Derivados de benzeno. Foi possível comparar e conclui-se que o alcatrão da Casca e o da Madeira de *Corymbia citriodora* são diferentes, e não foi possível comparar o Vinagre bruto obtido da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora*.

6.2. Recomendações

- ✓ Que se faça uma análise quantitativa dos compostos identificados no AVM de *Corymbia citriodora*;
- ✓ Que se faça a caracterização da fração insolúvel do Alcatrão da Casca e Madeira de *Corymbia citriodora*;
- ✓ Que se faça uma análise por GC-MS do AVM da Casca e da Madeira e uma análise TG/DTG da Casca e da Madeira de *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*;
- ✓ Que se faça um estudo da actividade antioxidante, anti-bacterial e isolamento dos compostos do AVM da *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida, S. R. (2012). *Potencial do extrato pirolenhoso da Madeira de Eucalipto como agente conservante de cosméticos e saneantes*. Tese de Doutorado. Piracicaba (Brasil). Escola superior de Agricultura “Luís Queiroz.”
- Alves, C. R. (2003). Utilização de frações de alcatrão vegetal na síntese de resinas fenólicas para substituição parcial de fenol e formaldeído. Dissertação de Mestrado. Paraná (Brasil). Universidade Federal do Paraná. <http://www.floresta.ufpr.br/pos-graduacao>
- Ascens, J. C., Milheiro, A. V. A. Z., Mota, M. I., & Cabral, M. (1980). *Seleção preliminar da mangueira*. *Agropecuária Brasileira*, 1, 418–429.
- Bally, I. S. E. (2006). *Mangifera indica* (mango). *Species Profiles for Pacific Island Agroforestry*, 1–25. www.traditionaltree.org
- Basu, P. (2010). *Biomass Gasification and Pyrolysis* (1st ed.). Kidlington. Elsevier Inc. ISBN 9780123749888.
- Brown, M. E. (2001). *Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications* (M. E. Brown, Ed.; 2nd ed., Vol. 1). New York (USA). Kluwer Academic.
- Buck, R. P., Rondinini, S., Convington, A. K., Baucke, F. G. K., Brett, C. M. A., Camões, M. F., Milton, M. J. T., Mussini, T., Naumann, R., Pratt, K. W., Spitzer, P., & Wilson, G. S. (2010). Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 74(11), 2169–2200. <https://doi.org/10.1201/b10501-77>
- Canadian Wood Council, & Forintek Canada Corporation. (n.d.). *Structure and Properties of Wood*. Retrieved November 28, 2023, from https://www.tboake.com/2014/172-Structure_and_prop-2016.pdf.

- Canevarolo Jr., S. V. (2004). *Técnicas de Caracterização de Polímeros* (1st ed., Vol. 1). São Paulo (Brasil). Artliber Editora Ltda.
- Chalermnan, Y., & Peerapan, S. (2009). Wood vinegar a by-product from rural charcoal kilns and its role in plant protection. *Food and Agro-Industry*, 1, 189–195. [https://www.ajofai.info/Abstract/Wood vinegar a by-product from rural charcoal kilns and its role in plant protection.pdf](https://www.ajofai.info/Abstract/Wood%20vinegar%20a%20by-product%20from%20rural%20charcoal%20kilns%20and%20its%20role%20in%20plant%20protection.pdf).
- Conjo, M. P. F., Chichango, D. B., Jesus, O. M. de, & Souza, P. de P. e. (2021). PROPOSTA DE INTRODUÇÃO DO MODELO DE PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL UTILIZADO NO BRASIL EM MOÇAMBIQUE COMO FORMA DE REDUÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS DERIVADOS DO PROCESSO. *Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação*, 7(12), 1277–1293. <https://doi.org/10.51891/rease.v7i12.3572>
- Connell, Des. W. (2005). *Basic concepts of environmental chemistry* (Vol. 2). New York (USA). CRC/Taylor & Francis.
- Cosmo, B.M. N., Galeriani, T. M., Novakoski, F. P., & Ricini, B. M. (2020). Carvão mineral. *Revista Agronômica Brasileira*, 4, 1–10. <https://doi.org/10.29372/rab202001>
- Dai, J., Saayman, J., Grace, J. R., & Ellis, N. (2015). Gasification of Woody Biomass. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 6, 77–99. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-061114-123310>
- Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2019). Pyrolysis of biomass. *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*, 1, 217–244. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816856-1.00009-9>
- Dias Júnior, A. F., Oliveira, R. N. de, Deglise, X., Souza, N. D. de, & Brito, J. O. (2019). Infrared spectroscopy analysis on charcoal generated by the pyrolysis of Corymbia citriodora wood. *Revista Matéria*, 24(3), 1–7. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620190003.0700>
- Dos Santos, P. V., Da Silva, M. A., Dias Júnior, A. F., De Carvalho, A. M., & Do Nascimento, A. M. (2016). Qualidade tecnológica da Madeira de Corymbia citriodora (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson submetida ao processo de termorreificação. *Scientia Forestalis/Forest Sciences*, 44(110), 343–350. <https://doi.org/10.18671/scifor.v44n110.07>
- Dos Santos, V. F. (2016, March). *Corymbia citriodora*. TUME. <https://www.projetotume.com/citriodora>
- Farzad, S., Mandegari, M. A., & Görgens, J. F. (2016). A critical review on biomass gasification, co-gasification, and their environmental assessments. *Biofuel Research Journal*, 3(4), 483–495. <https://doi.org/10.18331/BRJ2016.3.4.3>
- Fernando Júnior, J., Ribeiro, N., Wells, G., Artur, L., Farão, A. A., Hargreaves, P., Bowers, S., & Janet fisher. (2022). Produção Sustentável de Carvão Vegetal em Moçambique: um Contributo ao Anteprojecto da lei Florestal. *Observatório Do Meio Rural*, 1–13.

- Fu, Y. L., & Shafizadeh, F. (1973). PYROLYSIS OF CELLULOSE. *Carbohydrate Research*, 29, 113–122.
- Gonçalves De Almeida, M. J. (2019). *Caracterização e fracionamento do extrato pirolenhoso de eucalipto*. Relatório de Estágio para Obtenção de Mestrado. Tomar (Portugal). Instituto Politécnico de Tomar.
- Grundy, I. M., & Campbell, B. M. (1993). Potential production and utilisation of oil from *Trichilia* SPP. (Meliaceae). *Economic Botany*, 47(2), 148–153. <https://doi.org/10.1007/BF02862017>
- Hübschmann, H.-J. (2022). *Automated sample preparation: methods for GC-MS and LC-MS* (1st ed., Vol. 1). Weinheim (German). WILEY-VCH.
- Ingram, L., Mohan, D., Bricka, M., Steele, P., Strobel, D., Crocker, D., Mitchell, B., Mohammad, J., Cantrell, K., & Pittman, C. U. (2008). Pyrolysis of wood and bark in an auger reactor: Physical properties and chemical analysis of the produced bio-oils. *Energy and Fuels*, 22(1), 614–625. <https://doi.org/10.1021/ef700335k>
- Komane, B. M., Olivier, E. I., & Viljoen, A. M. (2011). *Trichilia emetica* (Meliaceae) - A review of traditional uses, biological activities and phytochemistry. *Phytochemistry Letters*, 4(1), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.phytol.2010.11.002>
- Ku, S. C., & Mun, S. P. (2006). Characterization of pyrolysis tar derived from lignocellulosic biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 12(6), 853–861. <https://www.researchgate.net/publication/279539408>
- Loo, A. Y., Jain, K., & Darah, I. (2008). Antioxidant activity of compounds isolated from the pyroligneous acid, *Rhizophora apiculata*. *Food Chemistry*, 107, 1151–1160. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.09.044>
- Lorz, P. M., Towae, F. K., Enke, W., Jäckh, R., Bhargava, N., & Hillesheim, W. (2007). Phthalic Acid and Derivatives. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (1st ed., Vol. 27, pp. 131–176). Wiley. https://doi.org/10.1002/14356007.a20_181.pub2
- Magaia, P. dos S. (2014). *PYROLYSIS AND THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF WOOD AND ITS COMPONENTS*. Stockholm (Sweden). Royal Institute and Technology.
- Mandal, S., Kunhikrishnan, A., Bolan, N. S., Wijesekara, H., & Naidu, R. (2016). Application of Biochar Produced from Biowaste Materials for Environmental Protection and Sustainable Agriculture Production. *Environmental Materials and Waste: Resource Recovery and Pollution Prevention*, 73–89. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803837-6.00004-4>
- Marchesan, R., de Oliveira, D. N., da Silva, R. C., de Carvalho, L. A., Gomes, R. T., & Almeida, V. C. (2020a). Quality Of Charcoal from Three Species of The *Eucalyptus* and The *Corymbia Citriodora* Species Planted In The South Of Tocantins. *Floresta*, 50(3), 1643–1652. <https://doi.org/10.5380/rf.v50i3.65303>

- Marchesan, R., de Oliveira, D. N., da Silva, R. C., de Carvalho, L. A., Gomes, R. T., & Almeida, V. C. (2020b). Quality Of Charcoal from Three Species Of The Eucalyptus And The Corymbia Citriodora Species Planted In The South Of Tocantins. *Floresta*, 50(3), 1643–1652. <https://doi.org/10.5380/ufv.v50i3.65303>
- Mashungwa, G. N., & Mmolotsi, R. (2007). *Trichilia emetica* Vahl. In H. A. M. Van Der Vossen & G. S. Mkamilo (Eds.), [https://uses.plantnet-project.org/en/Trichilia_emetica_\(PROTA\)](https://uses.plantnet-project.org/en/Trichilia_emetica_(PROTA)). Plant Resources of Tropical Africa.
- Medeiros, B. L. M. A., Guimarães Junior, J. B., Ribeiro, M. X., Lisboa, F. J. N., Guimarães, I. L., & Protásio, T. P. (2016). Avaliação das Propriedades Físicas e Químicas da Madeira de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* cultivadas no Piauí. *Nativa*, 4(6), 403–407. <https://doi.org/10.14583/2318-7670.v04n06a10>
- Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006a). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*, 20(3), 848–889. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- Mohapatra, S. S., & Singh, R. K. (2021). Production and characterization of the maximum liquid product obtained from co-pyrolysis of sugarcane bagasse and thermocol waste. *Cellulose*, 28(7), 4223–4239. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03775-0>
- Moldoveanu, S. C., & David, V. (2002). *Sample Preparation in Chromatography* (1st ed., Vol. 65). Amsterdam (Netherlands). Elsevier Sc.
- Montalvan, R. A. V. (2017). *Aspectos Ambientais do processo de pirólise lenta de biomassa florestal no contexto da Agricultura familiar em Santa catarina*. Florianópolis. Universidade Federal Santa Catarina.
- Moore, A., Park, S., Segura, C., & Carrier, M. (2015). Fast pyrolysis of lignin-coated radiata pine. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 115, 203–213. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.07.017>
- Nsaful, F., Collard, F. X., Carrier, M., Görgens, J. F., & Knoetze, J. H. (2015). Lignocellulose pyrolysis with condensable volatiles quantification by thermogravimetric analysis - Thermal desorption/gas chromatography-mass spectrometry method. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 116, 86–95. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.10.002>
- Oliveira, A. C., Carneiro, A. de C. O., Perreira, B. L. C., Vital, B. R., Carvalho, A. M. M. L., Trugilho, P. F., & Damásio, R. A. P. (2013). OPTIMIZATION OF CHARCOAL PRODUCTION THROUGH CONTROL OF CARBONIZATION TEMPERATURES. *Revista Árvore, Viçosa-MG*, 37(3), 557–566.
- Oliveira, L. dos R. (2019). *Aplicação do extrato pirolenhoso como fertilizante na agricultura brasileira no período de 2000 a 2018*. Monografia. Juiz de Fora (Brasil). Faculdade Doctum.
- Park, H. J., Dong, J. I., Jeon, J. K., Park, Y. K., Yoo, K. S., Kim, S. S., Kim, J., & Kim, S. (2008). Effects of the operating parameters on the production of bio-oil in the fast pyrolysis of

- Japanese larch. *Chemical Engineering Journal*, 143(1–3), 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.12.031>
- Perreira, T. M. de M. (2013). *Caracterização Térmica (TG/DTG, DTA, DSC- Fotovisual) de Hormônios Bioidênticos (Estríol e Estradiol)*. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Pesenti, M. C. (2021). *Chemical characterization of the pyroligneous extract obtained from Eucalyptus grandis and allelopathic tests of the distilled fraction* [Universidade Tecnológica Federal do Paraná]. https://sistemas2.utfpr.edu.br/dpls/sistema/aluno05/mpCADEDocsAssinar.pcTelaAssinaturaDoc?p_pesscodnr=165029&p_cadedocpescodnr=198
- Pignataro, Bruno. (2010). Chemical Reactions, Sustainable Processes, and Environment. In *Ideas in chemistry and molecular sciences. Advances in synthetic chemistry* (Vol. 1, pp. 165–186). Wiley-VCH.
- Pimenta, A. S., Fasciotti, M., Monteiro, T. V. C., & Lima, K. M. G. (2018). Chemical composition of pyroligneous acid obtained from eucalyptus GG100 clone. *Molecules*, 23(2), 1–12. <https://doi.org/10.3390/molecules23020426>
- Rowell, R. M., Pettersen, R., Han, J. S., Rowell, J. S., & Tshabalala, M. A. (2005). Cell Wall Chemistry. In R. M. Rowell (Ed.), *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites* (1st ed., Vol. 1, pp. 75–98). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b12487>
- Safdari, V., Khodadadi, H., Hosseinihashemi, S. K., & Ganjian, E. (2011). The effects of poplar bark and wood content on the mechanical properties of wood-polypropylene composites. *BioResources*, 6(4), 5180–5192. <https://doi.org/10.15376/biores.6.4.5180-5192>
- Sebio-Puñal, T., Naya, S., López-Beceiro, J., Tarrío-Saavedra, J., & Artiaga, R. (2012). Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109(3), 1163–1167. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2133-1>
- Shafizadeh, F. (1982). Introduction to Pyrolysis Biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3, 283–305.
- Shah, K., Patel, M., Patel, R., & Parmar, P. (2010). Mangifera Indica (Mango). *Pharmacognosy Reviews*, 4(7), 42–48. <https://doi.org/10.4103/0973-7847.65325>
- Sharma, A., & Mohanty, B. (2021). Thermal degradation of mango (Mangifera indica) wood sawdust in a nitrogen environment: characterization, kinetics, reaction mechanism, and thermodynamic analysis. *Royal Society of Chemistry*, 11(22), 13396–13408. <https://doi.org/10.1039/d1ra01467f>
- Shikder, M. K. (2002). *Monograph On Mangifera indica Linn*. Project thesis for B.Sc.(hons). Khulna (Bangladesh). Khulna University.

- Shimizu, J. Y. (2006). Pesquisa e Desenvolvimento Florestal em Moçambique. *Embrapa*, 13–14. www.cnpf.embrapa.br
- Shin, T., Hajime, O., Chuichi Amsterdam, W., York, N., Paris, O., Diego, S., & Francisco, S. (2011). *PYROLYSIS-GC/MS DATA BOOK OF SYNTHETIC POLYMERS Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates* (1st ed.). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53892-5.10026-4>
- Simões, D. M. B. (2013). *Viabilidade de Utilização de mafurra (Trichilia emetica) para a produção de biodiesel*. Dissertação de Mestrado. Lisboa (Portugal). Universidade de Lisboa.
- Sinha, S., Jhalani, A., Ravi, M. R., & Ray, A. (2004). *Modelling of Pyrolysis in Wood: A Review*.
- Sperotto, R. A. (2014). *Protocolos e métodos de análise em laboratórios de biotecnologia agroalimentar e de saúde humana Protocolos e métodos de análise em laboratórios de biotecnologia agroalimentar e de saúde humana* (1st ed.). Univantes.
- Sui, H., Tian, C., Chen, J., Fullmer, S., & Zhang, Z. (2022). Characterization and separation of wood tar by full temperature range fractional distillation. *Separation and Purification Technology*, 302, 122098. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122098>
- Tame, N. W., Dlugogorski, B. Z., & Kennedy, E. M. (2007). Formation of dioxins and furans during combustion of treated wood. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33(4), 384–408. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2007.01.001>
- Terzopoulou, P., & Kamperidou, V. (2022). Chemical characterization of Wood and Bark biomass of the invasive species of Tree-of-heaven (*Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle), focusing on its chemical composition horizontal variability assessment. *Wood Material Science and Engineering*, 17(6), 469–477. <https://doi.org/10.1080/17480272.2021.1888315>
- Tharanathan, R. N., Yashoda, H. M., & Prabha, T. N. (2006). Mango (*Mangifera indica* L.), “the king of fruits” - An overview. *Food Reviews International*, 22(2), 95–123. <https://doi.org/10.1080/87559120600574493>
- Tique, J. P. (2006). *Caracterização morfológica da mafurreira em chidenguele e na cidade de Maputo*. Monografia. Maputo. Universidade Eduardo Mondlane.
- Usman, A., Thoss, V., & Nur-E-Alam, M. (2016). Isolation of Taxifolin from *Trichilia Emetica* Whole Seeds. *American Scientific Research Journal for Engineering*, 21(1), 77–82. <http://asrjetsjournal.org/>
- Van Geem, K. (2019). Kinetic modeling of the pyrolysis chemistry of fossil and alternative feedstocks. In *Computer Aided Chemical Engineering* (Vol. 45, pp. 295–362). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64087-1.00006-1>
- Vaz, S. (2013). *Biomassa para Química Verde* (1st ed.). Brasília. Embrapa Agroenergia. www.cnpae.embrapa.br

- Vidal, A. C. F., & da Hora, A. B. (2011). Perspectivas do setor de biomassa de Madeira para a geração de energia. *Papel e Celulose*, 1(33), 261–314.
- Vieira, I. G. (2004). *Estudo de caracteres silviculturais e de produção de óleo essencial de progênies de Corymbia citriodora (HOOK) K. D. HILL & L. A. S. Johnson Precedente de Anhembi SP-Brasil, EX. ATHERTON QLD – Austrália*. Escola Superior de Agricultura Luís Queiroz.
- Villa Júnior, J. (n.d.). *COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS: TRANSFORMAÇÕES E EFEITOS NOCIVOS*.
- Wang, S., & Luo, Z. (2017). *Pyrolysis of Biomass*. 1st ed. Beijing. Science Press.
- Wiedenhoeft, A. C., & Miller, R. B. (2005). Structure and Function of Wood. In R. M. Rowell (Ed.), *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites* (1st ed., Vol. 1, pp. 9–31). CRC Press. <https://www.researchgate.net/publication/237823123>
- Woollen, E., Ryan, C. M., Baumert, S., Vollmer, F., Grundy, I., Fisher, J., Fernando, J., Luz, A., Ribeiro, N., & Lisboa, S. N. (2016). Charcoal production in the mopane woodlands of Mozambique: What are the trade-offs with other ecosystem services? *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 371(1703), 1–14. <https://doi.org/10.1098/rstb.2015.0315>
- Yang, J. F., Yang, C. H., Liang, M. T., Gao, Z. J., Wu, Y. W., & Chuang, L. Y. (2016a). Chemical composition, antioxidant, and antibacterial activity of wood vinegar from litchi chinensis. *Molecules*, 21(9), 2–10. <https://doi.org/10.3390/molecules21091150>
- Yang, J. F., Yang, C. H., Liang, M. T., Gao, Z. J., Wu, Y. W., & Chuang, L. Y. (2016b). Chemical composition, antioxidant, and antibacterial activity of wood vinegar from litchi chinensis. *Molecules*, 21(9), 1–10. <https://doi.org/10.3390/molecules21091150>
- Zanuncio, A. J. V., Lima, J. T., Monteiro, T. C., Trugilho, P. F., & Lima, F. S. (2014). Secagem ao ar livre da Madeira para produção de carvão vegetal. *Floresta e Ambiente*, 21(3), 401–408. <https://doi.org/10.1590/2179-8087.028713>
- Zziwa, A., Kambugu, R. K., Kizito, S., Mugisha, A., Sseremba, O., & Syofuna, A. (2016). Evaluation Of Basic Strength Indicators of Mangifera Indica Timber to Ascertain Its Suitability for Furniture Construction. *IJREAT International Journal of Research in Engineering & Advanced Technology*, 4(1), 1–9. www.ijreat.org

Anexos

I. Extração do alcatrão e Vinagre da Madeira, da Casca de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*.

□ *Corymbia citriodora* (Eucalipto)

Balanço de massa, rendimento gravimétrico e tratamento estatístico.

Tabela A-1. Obtenção do AVM e Carvão vegetal da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora*.

<i>Corymbia citriodora</i>						
	Casca			Madeira		
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3
VM	2,005 g	1,985 g	1,944 g	1,931 g	1,975 g	1,798 g
ASM	0,156 g	0,143 g	0,165 g	0,220 g	0,235 g	0,249 g
AiSM	0,109 g	0,127 g	0,119 g	0,192 g	0,168 g	0,171 g
Antes da pirólise	10,168 g	10,058 g	10,584 g	10,087 g	10,200 g	10,224 g
Após a pirólise	5,100 g	5,456 g	5,645 g	4,864 g	4,801 g	4,931 g

O balanço mássico e o rendimento gravimétrico dos produtos de pirólise laboratorial foram determinados pelas equações abaixo:

$$\text{AVM} = \text{VM} + \text{ASM} + \text{AiSM} \quad (2)$$

$$\text{GnC} = C_{M1} - (\text{AVM} + C_{M2}) \quad (3)$$

$$\% \text{AVM} = \frac{\text{AVM}}{C_{M1}} \times 100 \quad (4)$$

$$\% \text{Cv} = \frac{C_{M2}}{C_{M1}} \times 100 \quad (5)$$

$$\% \text{GnC} = \frac{\text{GnC}}{C_{M1}} \times 100 \quad (6)$$

Onde:

C_M - Casca da Madeira;

C_{M1} - Casca da Madeira antes da pirólise;

C_{M2} - Casca da Madeira após a pirólise;

AVM – Alcatrão e Vinagre da Madeira;

VM- Vinagre da Madeira;

Cv – Carvão;

GnC - Gases não Condensáveis;

ASM - Alcatrão solúvel em Metanol;

AiSM - Alcatrão Insolúvel em Metanol.

Tabela A-2. Balanço mássico dos produtos de pirólise laboratorial da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora*.

Produtos da reação	<i>Corymbia citriodora</i>					
	Casca			Madeira		
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3
Cv	5,100 g	5,456 g	5,645 g	4,864 g	4,801 g	4,931 g
AVM	2,270 g	2,255 g	2,228 g	2,343 g	2,378 g	2,218 g
GnC	2,798 g	2,347 g	2,711 g	2,880 g	3,021 g	3,075 g

Tabela A-3. Rendimento gravimétrico dos produtos de pirólise laboratorial da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora*

Réplicas	<i>Corymbia citriodora</i>					
	Casca			Madeira		
	% Cv	% AVM	% GnC	% Cv	% AVM	% GnC
1	50,16	22,32	27,52	48,22	23,23	28,55
2	54,25	22,42	23,33	47,07	23,31	29,62
3	53,34	21,05	25,61	48,23	21,69	30,08
Média	52,58	21,93	25,49	47,84	22,75	29,42

O tratamento estatístico para o %Cv, %AVM e %GnC, foi realizado usando as seguintes equações:

$$IC = \bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}} \quad (7)$$

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n i}{n} = \frac{Replica\ 1 + Replica\ 2 + Replica\ 3}{3} \quad (8)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (9)$$

$$\%DPR = \frac{s}{\bar{X}} \times 100 \quad (10)$$

$$t_{(2;2T;95\%)} = 4,30$$

Onde:

IC - Intervalo de confiança

\bar{X} - Média aritmética

s - Desvio padrão

t- Grandeza student

%DPR – Desvio padrão relativo percentual

n – Número de observações

Tabela A-4. Tratamento estatístico dos dados obtidos na pirólise laboratorial da Casca e da Madeira de *Corymbia citriodora*.

<i>Corymbia citriodora</i>						
	Casca			Madeira		
	% Cv	% AVM	% GnC	% Cv	% AVM	% GnC
\bar{X}	52,58	21,93	25,49	47,84	22,75	29,42
s	2,15	0,76	2,09	0,67	0,91	0,78
IC (95%)	52,58 ± 5,33	21,93 ± 1,90	25,49 ± 5,20	47,84 ± 1,66	22,75 ± 2,26	29,42 ± 1,94
DPR%	4,08	3,49	8,22	1,40	4,01	2,66

□ *Mangifera indica* (Mangueira).

Balanco de massa, rendimento gravimétrico e tratamento estatístico.

Tabela A-5. Obtenção do AVM e Carvão vegetal da Casca e da Madeira de *Mangifera indica*.

<i>Mangifera indica</i>						
	Casca			Madeira		
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3
VM	1,583 g	1,694 g	1,618 g	2,480 g	2,042 g	2,153 g
ASM	0,232 g	0,283 g	0,243 g	0,146 g	0,211 g	0,219 g
AiSM	0,090 g	0,079 g	0,061 g	0,181 g	0,131 g	0,184 g
Antes da pirólise	10,170 g	10,018 g	10,078 g	10,032 g	10,017 g	10,066 g
Após a pirólise	5,276 g	5,259 g	5,208 g	4,124 g	4,231 g	4,168 g

Tabela A-6. Balanco mássico dos produtos de pirólise laboratorial da Casca e da Madeira de *Mangifera indica*.

Produtos da reação	<i>Mangifera indica</i>					
	Casca			Madeira		
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3
Cv	5,276 g	5,259 g	5,208 g	4,124 g	4,231 g	4,168 g
AVM	1,905 g	2,056 g	1,922 g	2,807 g	2,384 g	2,556 g
GnC	2,989 g	2,703 g	2,948 g	3,101 g	3,402 g	3,342 g

Tabela A-7. Rendimento gravimétrico dos produtos de pirólise laboratorial da Casca e da Madeira de *Mangifera indica*.

<i>Mangifera indica</i>						
Réplicas	Casca			Madeira		
	% Cv	% AVM	% GnC	% Cv	% AVM	% GnC
1	51,88	18,73	29,39	41,11	27,98	30,91
2	52,50	20,52	26,98	42,24	23,80	33,96
3	51,68	19,07	29,25	41,41	25,39	33,20
Média	52,02	19,44	28,54	41,58	25,72	32,69

Tabela A-8. Tratamento estatístico dos dados obtidos na pirólise laboratorial da Casca e da Madeira de *Mangifera indica*.

<i>Mangifera indica</i>						
	Casca			Madeira		
	% Cv	% AVM	% GnC	% Cv	% AVM	% GnC
\bar{X}	52,02	19,44	28,54	41,58	25,72	32,69
s	0,67	0,91	0,78	0,48	1,72	1,30
IC (95%)	52,02 ± 1,06	19,44 ± 2,36	28,54 ± 3,36	41,58 ± 1,19	25,72 ± 4,28	32,69 ± 3,22
DPR%	0,82	4,89	4,74	1,15	6,70	3,97

□ *Trichilia emetica* (Mafurreira).

Balço de massa, rendimento gravimétrico e tratamento estatístico.

Tabela A-9. Obtenção do AVM e Carvão vegetal da Casca e da Madeira de *Trichilia emetica*.

<i>Trichilia emetica</i>						
	Casca			Madeira		
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3
VM	1,383 g	1,248 g	1,390 g	1,929 g	1,826 g	2,209 g
ASM	0,192 g	0,128 g	0,115 g	0,240 g	0,248 g	0,183 g
AiSM	0,04 g	0,038 g	0,021 g	0,165 g	0,157 g	0,122 g
Antes da pirólise	10,221 g	10,095 g	10,153 g	10,177 g	10,013 g	10,054 g
Após a pirólise	6,047 g	6,510 g	6,520 g	4,698 g	4,884 g	4,778 g

Tabela A-10. Balanço mássico dos produtos de pirólise laboratorial da Casca e da Madeira de *Trichilia emetica*.

<i>Trichilia emetica</i>						
Produtos da reação	Casca			Madeira		
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3
Cv	6,047 g	6,510 g	6,520 g	4,698 g	4,884 g	4,778 g
AVM	1,615 g	1,414 g	1,526 g	2,334 g	2,231 g	2,514 g
GnC	2,559 g	2,171 g	2,107 g	3,145 g	2,898 g	2,762 g

Tabela A-11. Rendimento gravimétrico dos produtos de pirólise laboratorial da Casca e da Madeira de *Trichilia emetica*.

<i>Trichilia emetica</i>						
Réplicas	Casca			Madeira		
	% Cv	% AVM	% GnC	% Cv	% AVM	% GnC
1	59,16	15,80	25,04	46,16	22,93	30,90
2	64,49	14,01	21,51	48,78	22,28	28,94
3	64,22	15,03	20,75	47,52	25,00	27,47
Média	62,62	14,95	22,43	47,49	23,41	29,11

Tabela A-12. Tratamento estatístico dos dados obtidos na pirólise laboratorial da Casca e da Madeira de *Trichilia emetica*.

<i>Trichilia emetica</i>						
	Casca			Madeira		
	% Cv	% AVM	% GnC	% Cv	% AVM	% GnC
\bar{X}	62,62	14,95	22,43	47,49	23,41	29,11
s	3,00	0,90	2,29	1,31	1,42	1,72
IC (95%)	62,62 ± 7,45	14,95 ± 2,23	22,43 ± 5,68	47,49 ± 3,25	23,41 ± 3,53	29,11 ± 4,27
DPR%	4,79	6,02	10,20	2,75	6,08	5,91

Tratamento estatístico ANOVA e teste de TUKEY para o rendimento gravimétrico em AVM de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*.

□ **Casca**

O rendimento gravimétrico em alcatrão e Vinagre da Madeira das diferentes espécies em estudo é mostrada na tabela 41 e a tabela 42 ilustra a ANOVA realizada para o mesmo.

Tabela A-13. Rendimento em AVM das Cascas de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*.

Réplicas	% AVM <i>Corymbia citriodora</i>	% AVM <i>Mangifera indica</i>	% AVM <i>Trichilia emetica</i>
1	22,32	18,73	15,8
2	22,42	20,52	14,01
3	21,05	19,07	15,03

Tabela A-14. ANOVA de rendimento gravimétrico em AVM das Cascas.

Fonte de variação	Soma de Quadrados	Graus de liberdade	Média de Quadrados	Valor de F _{Calculado}	valor P	Valor de F _{Crítico}
Entre grupos	75,157	2	37,578	49,160	0,0001 9	5,143
Dentro de grupos	4,586	6	0,764			
Total	79,743	8				

Teste de TUKEY

$$DMS = q \times \sqrt{\frac{MQ}{r}} \quad (15)$$

q = 4,34

Tabela A-15. Teste de Tukey para comparação de %AVM entre as Cascas.

Comparação (Casca)	Valor absoluto da diferença	Comparando com a DMS (2,19)
<i>C.citriodora</i> e <i>M.indica</i>	2,49	>
<i>C.citriodora</i> e <i>T.emetica</i>	6,98	>
<i>M.indica</i> e <i>T.emetica</i>	4,49	>

Onde:

DMS – diferença mínima significativa

q – Valor de amplitude total estudentizada

MQ – média dos quadrados dentro dos grupos

r- réplicas

q= 4,34

□ **Madeira**

Tabela A-16. Rendimento em AVM *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*.

Réplicas	% AVM <i>Corymbia citriodora</i>	% AVM <i>Mangifera indica</i>	% AVM <i>Trichilia emetica</i>
1	23,23	27,98	22,93
2	23,31	23,80	22,28
3	21,69	25,39	25,00

Tabela A-17. ANOVA de rendimento gravimétrico em AVM.

Fonte de variação	Soma de Quadrados	Graus de liberdade	Média de Quadrados	Valor de $F_{\text{Calculado}}$	valor P	Valor de $F_{\text{Crítico}}$
Entre grupos	14,698	2	7,349	3,019	0,12381	5,143
Dentro de grupos	14,605	6	2,434			
Total	29,304	8				

ANOVA e teste de TUKEY para o rendimento em Carvão vegetal entre *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*.

□ **Casca**

Tabela A-18. Rendimento em Carvão vegetal de Casca de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*.

Réplicas	% Cv <i>Corymbia citriodora</i>	% Cv <i>Mangifera indica</i>	% Cv <i>Trichilia emetica</i>
1	50,16	51,88	59,16
2	54,25	52,50	64,49
3	53,34	51,68	64,22

Tabela A-19. ANOVA de rendimento em Cv das Cascas.

Fonte de variação	Soma de Quadrados	Graus de liberdade	Média de Quadrados	Valor de $F_{\text{Calculado}}$	valor P	Valor de $F_{\text{Crítico}}$
Entre grupos	213,55	2	106,77	23,12	0,00150	5,14
Dentro de grupos	27,61	6	4,60		1	

Total 241,17 8

Tabela A-20. Teste de Tukey para comparação de % Cv entre as Cascas.

Comparação (Casca)	Valor absoluto da diferença	Comparando com a DMS (5,36)
<i>C.citriodora</i> e <i>M.indica</i>	0,56	<
<i>C.citriodora</i> e <i>T.emetica</i>	10,04	>
<i>M.indica</i> e <i>T.emetica</i>	10,60	>

□ Madeira

Tabela A-21. Rendimento em Carvão vegetal de Madeira de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*.

Réplicas	% Cv <i>Corymbia citriodora</i>	% Cv <i>Mangifera indica</i>	% Cv <i>Trichilia emetica</i>
1	48,22	41,11	46,16
2	47,07	42,24	48,78
3	48,23	41,41	47,52

Tabela A-22. ANOVA de rendimento em Cv das Madeiras.

Fonte de variação	Soma de Quadrados	Graus de liberdade	Média de Quadrados	Valor de $F_{\text{Calculado}}$	valor P	Valor de $F_{\text{Crítico}}$
Entre grupos	74,04	2	37,0195	44,35	0,00025	5,14
Dentro de grupos	5,009	6	0,835		4	
Total	79,0475	8				

Tabela A-23. Teste de Tukey para comparação de % Cv entre as Madeiras.

Comparação (Casca)	Valor absoluto da diferença	Comparando com a DMS (2,29)
<i>C.citriodora</i> e <i>M.indica</i>	6,25	>
<i>C.citriodora</i> e <i>T.emetica</i>	0,35	<
<i>M.indica</i> e <i>T.emetica</i>	5,9	>

ANOVA e teste de TUKEY para o rendimento em Gases não Condensáveis entre *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*.

□ Casca

Tabela A-24. Rendimento em GnC de Casca de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*.

Réplicas	% GnC <i>Corymbia citriodora</i>	% GnC <i>Mangifera indica</i>	% GnC <i>Trichilia emetica</i>
1	27,52	29,39	25,04
2	23,33	26,98	21,51
3	25,61	29,25	20,75

Tabela A-25. ANOVA de rendimento em GnC das Cascas.

Fonte de variação	Soma de Quadrados	Graus de liberdade	Média de Quadrados	Valor de $F_{\text{Calculado}}$	Valor P	Valor de $F_{\text{Crítico}}$
Entre grupos	55,937	2	27,969	7,31	0,025	5,14
Dentro de grupos	22,942	6	3,824			
Total	78,879	8				

Tabela A-26. Teste de Tukey para comparação de % GnC entre as Cascas.

Comparação (Casca)	Valor absoluto da diferença	Comparando com a DMS (4,89)
<i>C.citriodora</i> e <i>M.indica</i>	3,05	<
<i>C.citriodora</i> e <i>T.emetica</i>	3,05	<
<i>M.indica</i> e <i>T.emetica</i>	6,11	>

□ Madeira

Tabela A-27. Rendimento em GnC de Madeira de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*.

Réplicas	% GnC <i>Corymbia citriodora</i>	% GnC <i>Mangifera indica</i>	% GnC <i>Trichilia emetica</i>
1	28,55	29,39	30,90
2	29,62	26,98	28,94
3	30,08	29,25	27,47

Tabela A-28. ANOVA de rendimento em GnC das Madeiras.

Fonte de variação	Soma de Quadrados	Graus de liberdade	Média de Quadrados	Valor de $F_{\text{Calculado}}$	valor P	Valor de $F_{\text{Crítico}}$
Entre grupos	23,677	2	11,838	5,82	0,0393	5,14
Dentro de grupos	12,196	6	2,0327			
Total	35,8734	8				

Tabela A-29. Teste de Tukey para comparação de % GnC entre as Madeiras.

Comparação (Casca)	Valor absoluto da diferença	Comparando com a DMS (3,57)
<i>C.citriodora</i> e <i>M.indica</i>	3,27	<
<i>C.citriodora</i> e <i>T.emetica</i>	0,31	<
<i>M.indica</i> e <i>T.emetica</i>	3,59	>

II. Leitura de pH do Vinagre bruto das diferentes espécies de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*.

□ *Corymbia Citriodora*

Tabela A-30. Resultado da medição de pH do Vinagre bruto da Casca e da Madeira de *Corymbia Citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*.

pH						
	<i>Corymbia Citriodora</i>		<i>Mangifera indica</i>		<i>Trichilia emetica</i>	
Réplicas	Casca	Madeira	Casca	Madeira	Casca	Madeira
1	2,38	2,22	2,30	2,23	3,16	2,28
2	2,30	2,26	2,37	2,22	3,20	2,26
3	2,16	2,20	2,33	2,20	3,15	2,31
Média	2,28	2,23	2,30	2,23	3,17	2,28

Tabela A-31. Tratamento estatístico dos dados obtidos na medição de pH do Vinagre bruto da Casca e da Madeira de *Corymbia Citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*.

	<i>Corymbia Citriodora</i>		<i>Mangifera indica</i>		<i>Trichilia emetica</i>	
	Casca	Madeira	Casca	Madeira	Casca	Madeira
\bar{X}	2,28	2,23	2,33	2,22	3,17	2,28

s	0,111	0,031	0,035	0,015	0,026	0,025
DPR	4,88	1,37	1,51	0,69	0,83	1,10
IC	2,28 ± 0,28	2,23 ± 0,08	2,33 ± 0,09	2,22 ± 0,04	3,17 ± 0,07	2,28 ± 0,06

Tratamento estatístico ANOVA e teste de TUKEY para o pH do Vinagre bruto de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*

□ **Casca**

Tabela A 32. Valores de pH do Vinagre bruto das Cascas de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*.

pH		
<i>Corymbia citriodora</i>	<i>Mangifera indica</i>	<i>Trichilia emetica</i>
2,38	2,30	3,16
2,30	2,37	3,20
2,16	2,33	3,15

Tabela A-33. ANOVA de pH para Casca.

Fonte de variação	Soma de Quadrados	Graus de liberdade	Média de Quadrados	Valor de $F_{\text{Calculado}}$	valor P	Valor de $F_{\text{Crítico}}$
Entre grupos	1,494956	2	0,747478	156,4488	0,0000066	5,143
Dentro de grupos	0,028667	6	0,004778			
Total	1,523622	8				

Tabela A-34. Teste de Tukey para comparação de pH do Vinagre bruto entre as Cascas.

Comparação (Casca)	Valor absoluto da diferença	Comparando com a DMS (0,17)
<i>C.citriodora</i> e <i>M.indica</i>	0,05	<
<i>C.citriodora</i> e <i>T.emetica</i>	0,89	>
<i>M.indica</i> e <i>T.emetica</i>	0,84	>

□ **Madeira**

Tabela A-35. Valores de pH do Vinagre bruto das Madeiras de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*.

pH		
<i>Corymbia citriodora</i>	<i>Mangifera indica</i>	<i>Trichilia emetica</i>
2,22	2,23	2,28
2,26	2,22	2,26

2,20	2,20	2,31

Tabela A-36. ANOVA de pH para Madeira.

Fonte de variação	Soma de Quadrados	Graus de liberdade	Média de Quadrados	Valor de $F_{\text{Calculado}}$	valor P	Valor de $F_{\text{Crítico}}$
Entre grupos	0,007756	2	0,003878	6,462963	0,031863	5,143
Dentro de grupos	0,0036	6	0,0006			
Total	0,011356	8				

Tabela A-37. Teste de Tukey para comparação de pH do Vinagre bruto entre as Madeiras.

Comparação (Casca)	Valor absoluto da diferença	Comparando com a DMS (0,061)
<i>C.citriodora</i> e <i>M.indica</i>	0,010	<
<i>C.citriodora</i> e <i>T.emetica</i>	0,056	<
<i>M.indica</i> e <i>T.emetica</i>	0,066	>

IV. Fotos da experiência

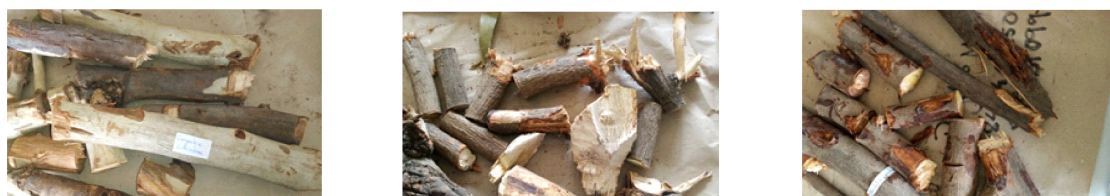


Figura A- 1. *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*, respectivamente da esquerda a direita.

Figura A- 2. Madeira de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*, respectivamente da esquerda a direita.

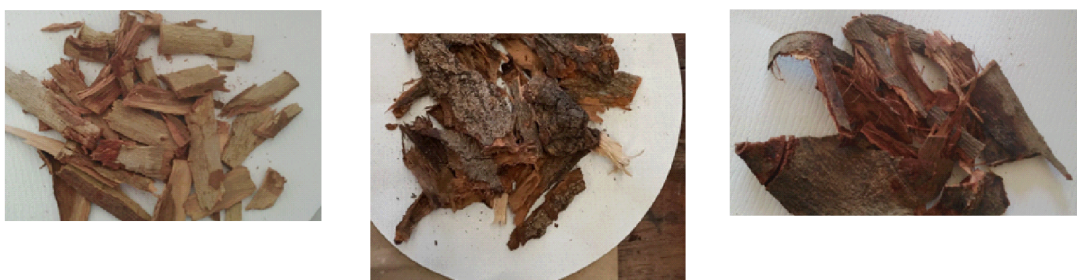


Figura A- 3. Casca de *Corymbia citriodora*, *Mangifera indica* e *Trichilia emetica*, respectivamente da esquerda a direita.



Figura A- 4. Pirólise Laboratorial.



Figura A- 5. Alcatrão vegetal gerado pela pirólise laboratorial.



Figura A- 6. Dissolução do Alcatrão vegetal por agitação.



Figura A- 7. Vinagre bruto obtido pela pirólise laboratorial.



Figura A- 8. Fracção solúvel do Alcatrão vegetal em metanol.

1

2



Figura A- 9. Alcatrão vegetal. (1) - Fracção solúvel, (2) - Fracção insolúvel.

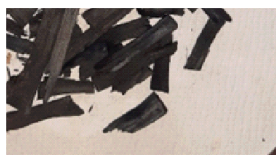


Figura A- 10. Carvão vegetal obtido da Casca de *C. citriodora*, *M. indica* e *T. emetica* da esquerda a direita.

Figura A- 11. Carvão vegetal obtido da Madeira de *C. citriodora*, *M.indica* e *T. emetica* da esquerda a direita.