

Informação Técnica sobre Extrato Pirolenhoso

Descrição detalhada do produto e condições de uso

O extrato pirolenhoso é produzido pela condensação da fumaça durante o processo de queima da madeira na ausência de oxigênio, processo denominado de pirólise. É mais comum a produção deste líquido durante a produção do carvão vegetal, mas pode ser produzido também pela queima de outros materiais orgânicos (casca de arroz orgânico, material de poda, serragem, entre outros).

Assim, mais especificamente, extrato pirolenhoso pode ser definido como um ácido carboxílico de mistura complexa, proveniente de compostos derivados de diversas reações químicas dos componentes da madeira (celulose, hemicelulose, lignina, compostos fenólicos, entre outros), após aquecimento e condensação dos vapores gerados durante a pirólise, em ambiente livre de oxigênio.

Todo o material orgânico que é aquecido, na ausência de ar, se degrada em gás, líquido e sólido. Dependendo do processo é possível influenciar essas proporções, principalmente quanto aos produtos principais resultantes na composição do líquido condensado, controlando a principal reação. Esse controle pode ser feito via temperatura, velocidade de aquecimento, e tempo de residência do vapor no forno (BRIDGWATER, 1996; LOO, 2008; MOHAN, 2006).

A pirólise convencional é uma pirólise lenta, que é a queima da madeira para a produção do carvão vegetal em fornos tradicionais, tem sido realizada há milhares de anos. Neste tipo de pirólise a matéria-prima pode ser mantida a uma temperatura constante ou aquecida lentamente. A fumaça produzida ao ser recuperada através da passagem desta por um tubo (chaminé) de aço inoxidável ou cano de PVC, ao entrar em contato com a parede do cano, que está mais fria, condensa e forma o líquido que é chamado de extrato ou ácido pirolenhoso. Neste processo, pode-se produzir também o gás não condensável, que para ser capturado necessita de instalação de equipamento apropriado. Este gás tem muitos usos, incluindo a utilização como combustível (GULLU, DEMIRBRAS, 2001; MIYASAKA et al., 2006; MOKUSAKO, 2014; OASMAA, PEACOCKE, 2001).

Após arrefecimento da fumaça, os vapores e gases que condensam formam o extrato pirolenhoso, de cor castanho claro. A sua composição química está diretamente associada ao seu valor, que por sua vez está diretamente relacionado com a temperatura de aquecimento no interior do forno e com o tipo de madeira que está sendo queimada (NAKAJIMA et al., 1993; APAN, 2003; CAMPOS, 2007; MIYASAKA et al., 2003; LOO, 2008; LOO et al., 2008; BRIDGWATER, 1996; MOHAN, 2006; MIYASAKA, 2005; MIYASAKA et al., 2006; YATAGAI, 2000.).

Líquido de pirólise, pode ser produzido por diversos processos, cada um com o seu próprio método e características particulares, dependendo da finalidade a que se destina.

177

Circular
Técnica

Pelotas, RS
Abril, 2018

Autores

Ângela Diniz Campos,
Engenheira-agrônoma,
doutora em Fisiologia
Vegetal, pesquisadora
da Embrapa Clima
Temperado, Pelotas, RS.

Usos do extrato pirolenhoso

Atualmente, o interesse pelo extrato pirolenhoso aumentou, devido ao fato de que sua constituição pode ser manipulada, no momento em que se altera as condições térmicas do processo ou através da utilização de catalisadores. Esse produto tem despertado interesse de diversas áreas, incluindo além da agrônômica e alimentos, a medicina e a farmácia com a possibilidade da extração e utilização de princípios ativos contidos nas plantas, e tinturaria.

Industrial

Ácido pirolenhoso tem sido usado como fonte de aromas de fumaça por longa data tanto na indústria alimentícia, quanto em processos caseiros de conservação, incluindo as defumações para conservação de carnes e derivados (MOHAN et al., 2006). Compostos que agregam sabores de fumaça aos alimentos são geralmente considerados seguros (CODEX, 2015; ANVISA, 2015), de modo que as substâncias podem ser utilizadas em alimentos como flavorizantes e também, como é de conhecimento milenar por povos do mundo inteiro, é excelente produto para evitar o crescimento microbiano em níveis que cumpram com as boas práticas de fabricação (HOLLEY, PATEL, 2005).

O ácido pirolenhoso proveniente de vegetais tem propriedades químicas que estão sendo vislumbradas e exploradas para várias utilizações como por exemplo a madeira que contém uma variedade de produtos químicos.

Os compostos fenólicos, e em particular os metoxifenóis presentes no extrato pirolenhoso, têm sido considerados como contribuintes para o aroma de fumaça e possuem também efeitos antimicrobianos e antioxidantes em alimentos defumados (ESTRADA-MUÑOZ, 1998; KIM et al., 2012; THURETTE et al., 1998). Além da proteção contra microrganismos, os compostos fenólicos também contribuem para as propriedades sensoriais dos alimentos, em particular a cor e adstringência (HOLLEY, PATEL, 2005; LOO, 2008; LOO et al., 2008).

Importância do extrato pirolenhoso como antioxidante

Extrato pirolenhoso também apresenta atividade antioxidante. Chang et al.(2004) descobriram que o

ácido pirolenhoso de bambu demonstrou atividade sequestradora de ânion superóxido e atividade antioxidante.

Os antioxidantes são grupos de substâncias que, quando presentes em baixas concentrações, atrasam significativamente ou evitam a degradação do substrato (HALLIWELL, GUTTERIDGE, 1990). Como exemplo: a oxidação em gorduras e derivados de óleos vegetais, que pode ser extremamente nociva à saúde. A gordura rançosa que já está degradada é aquela que sofreu oxidação e sua estrutura química foi alterada. O gosto característico do ranço pode ser sentido em qualquer alimento rico em lipídeos, como nozes ou queijos. No caso dos óleos, o mau cheiro, a cor escura e a alteração da viscosidade são resultados de oxidação e degradação da molécula. Os antioxidantes evitam esse processo, mantendo a integridade do alimento por maior tempo.

O mercado consumidor exige produto de qualidade e também conservantes naturais. E nesse contexto aumenta o interesse da indústria pela extração e recuperação de produtos naturais a partir do líquido de pirólise de madeira, que se enquadra na chamada química limpa (LOO, 2008; LOO et al., 2008; MELA et al., 2013, ELLIOTT et al., 1991)

Atualmente, a indústria tem grande interesse por produtos provenientes da química limpa. O extrato pirolenhoso se enquadra perfeitamente nessa categoria, principalmente na área de alimentos, medicamentos, agricultura e tinturaria, para uso dos compostos presentes no extrato pirolenhoso como catalisadores naturais, e também como fonte de compostos naturais dos mais diversos grupos. Loo (2008) avaliou a atividade antioxidante do ácido pirolenhoso produzido a partir de *Rhizophora apiculata*, em temperatura de 80°C, concentrado em 10:1 (v/v), e concluiu que o produto estava entre os antioxidantes mais potentes e que os polifenóis foram os principais componentes que contribuíram para a sua atividade antioxidante.

Esses resultados indicam que o extrato pirolenhoso possui potencial para o desenvolvimento de antioxidantes naturais, comestíveis ou outros.

Usos como antimicrobiano e na medicina

Ácido pirolenhoso tem sido utilizado no Japão, China, Indonésia, Finlândia, Malásia, entre outros

países, como um agente antisséptico, anti-inflamatório e antialérgico. Também é citado no Japão como produto que, adicionado na água em lavanderia, facilita a remoção de sujeira, além de aliviar danos causados por detergentes químicos residuais e manter o efeito antibacteriano na roupa (MOKUSAKU, 2014). Com suas propriedades desintoxicantes, o ácido pirolenhoso é um dos principais ingredientes utilizados como tira-manchas, e também quando aplicado sobre o corpo humano ou solas dos pés melhora a circulação sanguínea e promove a função de desintoxicação do corpo (LOO, 2008; KIM, 1996; KIM et al., 2012) .

Os organismos que desempenham papel importante na deterioração de alimentos, e bactérias nocivas à saúde pública, são eficazmente inibidos por extrato pirolenhoso proveniente da madeira (SINHA et al., 2009). Já foi relatado que a atividade antimicrobiana do ácido pirolenhoso é atribuída à presença de compostos fenólicos, carbonilos e ácidos orgânicos. Entre eles, os compostos fenólicos são provavelmente os mais importante, tanto do ponto de vista qualitativo quanto quantitativo, para a cicatrização de ferimentos.

Em síntese, o extrato pirolenhoso pode conter, dependendo do processo do qual se faz a coleta, inúmeras substâncias biologicamente ativas e de extrema importância, como os compostos indólicos (analgésico, anti-helmínticos, anticonvulsivantes, entre outras). São inúmeras as substâncias terapêuticas que possuem núcleo indólico, destacando o ácido 1-(p-cloro benzoil)-metoxi-2metilindol-3-acético), que possui propriedades anti-inflamatórias.

Usos na agricultura

Extrato pirolenhoso tem sido muito utilizado como um produto natural no Japão, ao longo de centenas de anos e liberado para uso na agricultura orgânica pelo Ministério da Agricultura do Japão desde 2001 (YATAGAI, 2000). Conhecido há milênios como fumaça líquida e/ou vinagre de madeira.

Trabalhos apresentam resultados promissores como “fertilizante orgânico” em arroz (*Oryza sativa* L.) (TSUZUKI et al., 2000; TSUZUKI et al, 1989), no crescimento de plântulas de arroz (ICHIKAWA, 1982), em rosas (WANG, LIU, 1996),

como fertilizante natural (MIYASAKA et al., 2003; KOMATSUZAKI; NAKAGAWA (2012)). Vários trabalhos apontam a sua eficiência como produto natural na agricultura, incluindo o efeito sinérgico com a atividade inseticida (KIM et al., 2008), controle de microrganismos em diversas culturas (MCCLURE, 2013). Tido como um produto versátil, o extrato pirolenhoso apresenta significativo efeito indutor de resistência em tomateiros e morangueiros, quando utilizado puro destilado na concentração de até 1% (SILVEIRA et al., 2009; SILVEIRA et al., 2010). Com função, para reduzir o desenvolvimento de fungos fitopatogênicos, seja pela melhora do vigor da planta, e/ou pela indução da resistência sistêmica aumentando significativamente o crescimento das raízes das plantas (TSUZUKI et al, 1989; KADOTA et al., 2002; MIYASAKA et al., 2006; SILVEIRA et al., 2010), ou pelo efeito quelante importante na fertilização, visando uma série de benefícios para as plantas (MIYASAKA et al., 2006; ZANETTI et al., 2005). Uso em fitossanidade para controle de *Spodoptera frugiperda* (MOREIRA et al., 2009). Alves et al. (2007) avaliaram o efeito do extrato pirolenhoso aplicado diretamente sobre *Brevipalpus phoenicis*, que é o ácaro vetor da leprose dos citros, a mortalidade significativa foi observada em concentrações a partir 1:150 (EP/água), com efeito mais pronunciado para o destilado, quando comparado com o extrato decantado bruto. Indutor de resistência sistêmica em morangueiros (CAMPOS et al., 2005). Entretanto, não foi observado controle efetivo sobre doenças da fase inicial e crescimento de plântulas de soja (THEISEN et al., 2010). Wang et al. (2012), em um trabalho detalhado com suínos, observaram que o extrato pirolenhoso de bambu pode ser usado como um potencial aditivo na produção animal, como alternativa aos antibióticos.

A química do extrato pirolenhoso e a presença de produtos tóxicos

O extrato Pirolenhoso é um ácido carboxílico.

A composição química do extrato pirolenhoso pode ser alterada, conforme a necessidade da produção de substâncias químicas naturais ou famílias específicas de produtos químicos naturais.

Dependendo da biomassa utilizada (madeira, serragem, casca de arroz orgânico) e do processo,

compostos indesejados são removidos, melhorados ou produzidos. Esses compostos químicos podem ser recuperados por meios físicos e/ou processamento químico a partir do líquido bruto, e pode ser submetido a processo catalítico para melhorar a qualidade do produto, rendimento ou derivar produtos químicos de valores mais elevados.

O extrato pirolenhoso é uma mistura complexa de fragmentos derivados de hidrocarbonetos oxigenados a partir das estruturas dos biopolímeros. Contém água, componentes orgânicos comuns, incluindo ácido acético, metanol, aldeídos e cetonas, ciclopentenonas, furanos, alquil-fenóis, alquil-metoxi-fenóis, fitalatos, anidros, açúcares e compostos oligoméricos de lignina derivados insolúveis em água. Os teores de compostos de nitrogênio e enxofre são dependentes da fonte de biomassa e da temperatura de extração. O processo de extração define a composição química do líquido pirolenhoso (MARTINS et al., 2007; BARTLE, 1991; BRIDGWATER, 1996; CHANG, 2004)

As temperaturas elevadas a que os vapores e gases na fumaça são submetidos antes da condensação provocam as reações de desidrogenação/aromatização e levam a produção de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares maiores, os HPAs, que aumentam com a carbonização (ELLIOTT et al., 1991; GULLU; DEMIRBAS, 2001; MOKUSAKO, 2014; CAC/RCP, 2013).

A relação entre os tipos de compostos presentes no extrato pirolenhoso e a temperatura a que os vapores foram expostos antes da condensação é o ponto mais importante da produção do extrato pirolenhoso.

Presença de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs)

A maior preocupação com os produtos resultantes de pirólise, como é o caso do extrato pirolenhoso, é a presença de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs), que são considerados compostos tóxicos carcinogênicos.

À medida que a temperatura aumenta, os grupos alquil a partir de compostos aromáticos sofrem clivagem, e os compostos aromáticos condensam em hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, nas temperaturas mais elevadas.

O hidrocarboneto refere-se à composição de átomos de carbono e hidrogênio. “Policíclico” indica que essas moléculas consistem em múltiplos ciclos de átomos de carbono; “aromático” refere-se aos tipos de ligações químicas fortes que existem entre os átomos de carbono (NASA, 2014).

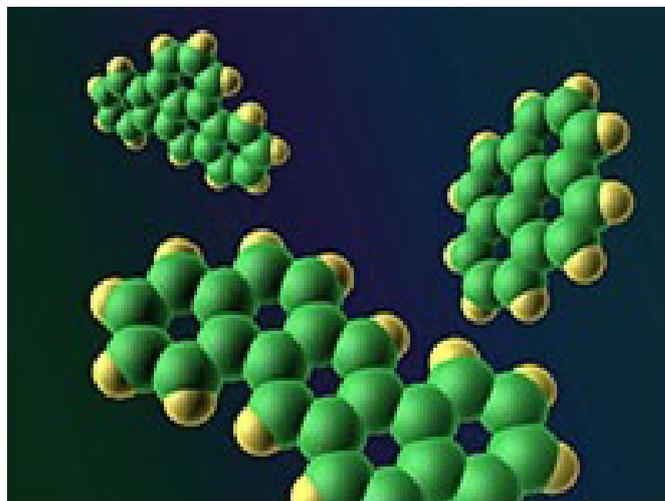


Figura 1. Ilustração de um hidrocarboneto policíclico aromático, apresentado por Robert Hurt, Nasa (2014).

Em geral, pequenas quantidades de HPAs são de ocorrência comum nas nossas atividades do dia a dia. Uma variedade de tais moléculas forma-se em qualquer material à base de carbono que sofra queima incompleta. Os HPAs estão no escape de motores de automóveis e aviões, chaminés; trata-se da fuligem. Revestem as grades onde as carnes grelhadas na brasa são cozidas. Eles são os principais ingredientes de compostos industriais como naftalina e cola para plástico. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) constituem uma grande classe de compostos orgânicos contendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos. Centenas de HPAs podem ser formados durante a combustão incompleta ou pirólise da matéria orgânica; formam-se durante os processos industriais, culinários e processamento de alimentos (BLUMER, YOUNGBLOOD, 1975; ILNITSKY et al., 1977; NASA, 2014; VAN METRE et al., 2007).

São provenientes, principalmente, de processos como a condensação da fumaça, defumação, secagem em secador de lenha, torrefação, alguns tipos de cozimento, material sintético de embalagens, entre outras fontes. Esses contaminantes podem ocorrer em diferentes grupos de alimentos, bebidas, incluindo vegetais, frutas, carnes, óleos e gorduras, cereais e derivados

de produtos lácteos, café, chá, entre outros, dependendo do processamento.

Fica claro que os HPAs são um grupo de compostos formados durante a combustão incompleta de material orgânico, como a queima de óleo ou madeira. A quantidade e a composição dos HPAs produzidos dependem das condições de reação, temperatura e quantidade de ar presente no processo. A formação desses compostos é favorecida pela queima da matéria orgânica em temperaturas de 500 a 900°C, principalmente acima de 700°C (BARTLE, 1991; CAC/RCP, 2009; WHITE; LEE, 1980).

Ingestão diária aceitável de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs)

No âmbito do Codex Alimentarius, a necessidade de estabelecimento de limites para HPAs em alimentos tem sido manifestada por inúmeros países em diferentes oportunidades, sendo este tema considerado prioritário dentro do Comitê do CODEX para Aditivos Alimentares e Contaminantes (CCFAC). Em abril de 2005 as recomendações da União Europeia, segundo o Painel de Contaminantes da EFSA (Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar) na Cadeia Alimentar (EFSA, 2008), foi que fossem elaboradas estratégias de modo a minimizar a contaminação durante os processos de secagem e defumação de alimentos (CAC, 2005; CAC/RCP, 2013).

Em 2008, os HPAs foram reavaliados pelo Programa Internacional de Segurança Química (IPCS), Comitê Científico de alimentos (SCF), pela Comissão de Peritos da FAO/WHO, e por Peritos em Aditivos Alimentares (JECFA), e estas conclusões do painel CONTAM foram publicadas pela EFSA European Food Safety Authority (EFSA, 2008). O SCF concluiu que 15 HPAs dos 33 que foram considerados com alguma evidência de mutagenicidade/genotoxicidade em células somáticas ou animais experimentais in vivo, ou seja benzo [p] antraceno, benzo [b] fluoranteno, benzo [j] fluoranteno , benzo [k] fluoranteno, benzo [ghi] perileno , benzo [p] pireno, criseno, ciclopenta [cd] pireno, dibenzo [a,h] antraceno, dibenzo [a,e] pyreno, dibenzo [a,i] pyreno, dibenzo [a,l] pyreno, indeno [1,2,3-cd], pireno e 5-methylchryseno, evidenciaram-se como causadores de mutagenicidade/genotoxicidade em células somáticas in vivo e animais experimentais em bioensaios, com exceção do benzo [ghi] perileno, e estes seriam os componentes

considerados perigosos.

Em uma reavaliação das análises da presença de HPAs em alimentos em 9.714 resultados de análises de HPAs em 33 categorias de alimentos, e avaliações em duas misturas de alcatrão de ulha, com base nos estudos de carcinogenicidade de Culp et al. (1998), o painel do CONTAM (EFSA, 2008) concluiu que, além dos 15 HPAs, poderiam ser considerados também como melhores indicadores de ocorrência de HPAs em alimentos, os resultados de análises das combinações de 8HPAs (benzo [a] antraceno, benzo [b] fluoranteno, benzo [k] fluoranteno, benzo [ghi] perileno, criseno, dibenzo [a,h] antraceno e indeno[1,2,3-cd] pireno) ou de 4 HPAs (benzo[a]pireno, criseno, benz[a]anthraceno e benzo[b]fluoranteno). Concluíram também que a avaliação somente da presença de benzo [a] pireno em uma amostra não representava a presença dos demais HPAs considerados carcinogênicos, portanto esse composto não estava funcionando como um indicador adequado da ocorrência de HPAs em alimentos.

A toxidez do líquido pirolenhoso é dependente do método de extração. Entretanto, nesse grupo, alguns hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são mais preocupantes que outros, quando se fala de pirólise e de extrato pirolenhoso, conforme mencionado anteriormente (EFSA, 2008; CAC/RCP, 2013, MIYASAKA et al., 2006; MOHAN et al., 2006; OASMAA, PEACOCKE et al., 2001; CULP et al., 1998; WHITE, LEE, 1980).

Para o controle de qualidade do extrato pirolenhoso sugerimos as mesmas análises recomendadas para alimentos. Estas análises servirão como parâmetros, para garantir que as quantidades de HPAs considerados prejudiciais a saúde estejam dentro dos limites considerados seguros. Considerando que o limite máximo seja de 0,34 mg/L para a soma de 4 HPAs e de 0,49 mg/L para a soma de 8 HPAs.

Entre os métodos utilizados para análise de HPAs em alimentos, a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e cromatografia a gás com detector de massas têm sido amplamente utilizadas em diferentes matrizes (COMMITTEE, 2010; CULP et al., 1998).

Estudo da concentração de HPAs presentes no extrato pirolenhoso realizado na Embrapa Clima temperado

O extrato pirolenhoso utilizado nesse estudo foi obtido em forno experimental para a queima de lenha, construído na Estação Experimental da Cascata Embrapa Clima Temperado (EEC), no ano de 2003, com as parcerias do Dr Shiro Miyasaka e Prof. Newton S. Miyasaka. O forno foi adequado para o controle de temperatura dos gases e vapores de fumaça a 5 cm abaixo da saída da primeira chaminé. Para as medidas de temperatura utilizou-se um termômetro de metal de haste longa. A lenha utilizada nesse estudo foi a seca, proveniente de eucalipto e de acácia-negra. O objetivo foi avaliar o extrato pirolenhoso quanto aos principais parâmetros de controle de qualidade em temperaturas que variaram de 80 a 150°C. Para manter a temperatura na faixa desejada, adotou-se o procedimento de abertura e fechamento dos respiradouros do forno. O controle da entrada de ar foi através dos respiradouros. Esse procedimento iniciava-se quando a temperatura atingia 150°C, neste momento fechava-se as aberturas para baixar a temperatura para aproximadamente 80°C, e em seguida abria-se gradativamente os respiradouros até atingir a temperatura de 150°C, e assim sucessivamente até o finalização da queima, não ultrapassando a temperatura mínima de 80°C e a máxima de 150°C. Foram realizadas as queimas de 8 fornadas em diferentes períodos do ano. Todo o extrato pirolenhoso obtido foi armazenado em recipientes de plástico e deixado em repouso na sombra por um período de seis meses. Após esse período de armazenamento, foram retiradas amostras para as análises. As amostras foram avaliadas no Laboratório de Fisiologia Vegetal da Embrapa Clima Temperado quanto ao PH, transparência do líquido, coloração, odor característico de defumados e densidade. Quanto à presença de HPAs, as amostras foram enviadas para análises na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp. Para estas análises utilizou-se como referência os métodos descritos pela EPA (U.S Environmental Protection Agency) números 8270D e 3540C para 4 e 8 HPAs, 3630 e 8100 para análise de 17 HPAs. Os 4 HPAs avaliados foram benzo[a]pireno, criseno, benz[a]anthraceno e benzo[b]fluoranteno), e os 8 HPAs benzo [a] antraceno, benzo [b] fluoranteno, benzo [k] fluoranteno, benzo [ghi] perileno, criseno, dibenzo [a,h] antraceno e

indeno[1,2,3-cd]pireno. Os índices de HPAs ficaram abaixo dos limites de detecção tanto para o extrato pirolenhoso proveniente de eucalipto quanto de acácia-negra. O limite de detecção é a mais baixa concentração do componente químico (HPA) que pode ser detectado de forma confiável e distinta de zero. Esses valores para a soma de 4 HPAs ficaram na faixa de 0,110 a 0,205 mg/L e para a soma de 8 HPAs foi de 0,210 a 0,330 mg/L. Baseado nesse estudo, o extrato pirolenhoso coletado na faixa de temperatura de 80 a 150 °C para a utilização na agricultura, apresenta concentrações de HPAs dentro dos limites de segurança estabelecida.

O PH variou de 2,2 a 3,7. Ocorreu pequeno aumento do PH após o período de armazenamento de seis meses em algumas amostras. Esse período é muito importante para estabilização de reações que estão ocorrendo no extrato pirolenhoso, e para que ocorra a decantação de alguma partícula sólida presente no líquido. A coloração variou em tons de avermelhada. A transparência foi acentuada após seis meses de armazenamento. O extrato pirolenhoso coletado na temperatura de 80 a 150 °C e armazenado pelo período de seis meses apresentou odor característico de defumados e densidade média, em 25°C, de 1,002 a 1,006.

Considerações Finais

Após o exame dessas posições, considerando-se a utilização há décadas em países asiáticos, o extrato pirolenhoso produzido nas condições adequadas apresenta baixa toxidez, se destaca pelas características antioxidantes, características físicas e químicas, especialmente quanto ao conteúdo de substâncias com potencial quelatizante, o que poderia potencializar a eficiência de produtos fitossanitários e a absorção de nutrientes em pulverizações foliares, entre outras funções, a um custo menor.

Agradecimentos

Agradecemos o pronto atendimento para a realização das análises de HPAs da Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp, nas pessoas da Dra. Susanne Rath e da gerente técnica Daniela Prates Silva. A colaboração do Dr. Shiro Miyasaka nas pesquisas com o envio de dados obtidos no Japão que muito nos ajudaram, e do Prof. Newton S. Miyasaka pela construção do forno

na Estação Experimental Cascata. Ao engenheiro-agrônomo Kunio Nagai, pelo envio de resultados da utilização do extrato pirolenhoso em plantas. Ao Sr. Vilmar Bauer (*in memoriam*), pela colaboração nos ajustes do forno e contribuição na prática de extração do extrato pirolenhoso. Ao Sr. Yosizo Kubota pela colaboração na tradução dos textos em japonês. Aos agrônomos da Emater/RS Fabio Encarnação e Nelson Antônio Baldasso, pela troca de experiências e por possibilitar a aproximação com os produtores de extrato pirolenhoso no Rio Grande do Sul.

Referências

ALVES, M.; CAZETTA, J.O.; NUNES, M.A.; OLIVEIRA, M.A.L.; COLOMBI, C.A. Ação de diferentes preparações de extrato pirolenhoso sobre *brevipalpus phoenicis* (geijskes). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.29, n.2, 2007.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Alimentos/Assuntos+de+Interesse/Legislacao>>. Acesso em: 20 abr. 2015.

APAN. **Curso sobre agricultura natural sustentável e certificação de produtos orgânicos**. São Paulo, 2003. São Paulo: APAN CERTIFICADORA, 2003. Não paginado.

BARTLE, K. D. Analysis and occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in food. In: CREASER, C.; PURCHASE, R. (Ed.). **Food contaminants: sources and surveillance**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1991. cap. 3, p. 41-60.

BLUMER, M.; YOUNGBLOOD, W. W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments. **Science**, v. 188, p. 53, 1975.

BRIDGWATER, A. V. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. **Catalysis Today**, v. 29, p. 285-295, 1996.

CAC (CODEX ALIMENTARIUS COMITION). **CX/FAC/05/37/4 –Action required as a result of changes in acceptable daily intake (ADI) status and other toxicological recommendations**. The Hague: CAC, 2005. 6 p.

CAC/RCP. **Code of Practice for the Reduction of Contamination of Food with Polycyclic Aromatic**

Hydrocarbons (PAH) from Smoking and Direct Drying Processes. n. 68, 2009. Disponível em: <http://www.codexalimentarius.org/standards/list-of-standards/en/?provide=standards&orderField=fullReference&sort=asc&num1=CAC/RCP> . Acesso em 12/12/2013.

CHANG, Y.-N.; ZHAO, S.-F.; NI, W.; WO, N.-P. Research of the antioxidative properties of bamboo vinegar. **Huadong Ligong Daxue Xuebao /Journal of East China University of Science and Technology**, v. 30, n. 6, p. 640-643, 2004.

CODEX. Disponível em: <<http://www.codexalimentarius.org/>>. Acesso em: 22 mar. 2015.

COMMITTEE on diet, nutrition, and Cancer, Assembly of Life Sciences, National Research Council. Diet, Nutrition and Cancer. National Academy Press, Washington D.C. 1982. http://www.nap.edu/openbook.php?record_id=371&page=1 Exit Disclaimer. Acesso em 02/12/2013.

CULP, S. J.; GAYLOR, D. W.; SHELDON, W. G.; GOLDSTEIN, L. S.; BELAND, F. A. A comparison of the tumours induced by coal tar and benzo[a]pyrene in a 2-year bioassay. **Carcinogenesis**, v. 19, p. 117-124, 1998.

EFSA (European Food Safety Authority). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in food, Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. (Question N° EFSA-Q-2007- 136). Adopted on 9 June 2008. **The EFSA Journal**, v. 724, p. 1-114, 2008.

ELLIOTT, D. C.; BECKMAN, D.; BRIDGWATER, J. P.; DIEBOLD, S. B.; GEVERT, S.; SOLANTAUSTA, Y. Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983–1990. **Energy Fuels**, v. 5, p. 399-410, 1991.

ESTRADA-MUÑOZ, R; BOYLE, E. A. E.; MARSDEN, J. L. Liquid Smoke Effects on *Escherichia Coli* O157:H7, and its Antioxidant Properties in Beef Products. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 1, p. 150-153, 1998.

GULLU, D.; DEMIRBAS, A. Biomass to methanol via pyrolysis process. **Energy Conversion and Management**, v. 42, p. 1349–1356, 2001.

HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J. M. Role of free radicals and catalytic metal ions in human disease: an overview. **Methods Enzymology** ,v. 186, p. 1-85, 1990.

- HOLLEY, R. A.; PATEL D. Improvement of shelflife and safety of perishable foods by plant essential oils and smoke antimicrobials. **Food Microbiology**, v. 2, p. 273-292, 2005.
- ICHIKAWA, T.; OTA, Y. Effect of pyrolygneous acid on the growth of rice seedlings. **Japanese Journal of Crop Science**, v. 51, n. 1, p. 14-17, 1982.
- ILNITSKY, A. P.; MISCHENKO, V. S.; SHABAD, L. M. New data on volcanoes as natural sources of carcinogenic substances: **Cancer Letters**, v. 3, p. 227, 1977.
- KADOTA, M.; NIIMI, Y. Effects of charcoal with pyrolygneous acid and barnyard manure on bedding plants. **Scientia Horticulturae**, v. 101, n. 3, p. 327-332, 2004.
- KIM, P. G. Subacute toxicity study of refined wood vinegar. **Bulletin of Natural Science**, Youngin University, Korea, v. 1, p. 35-49, 1996.
- KIM, S. P.; KANG, M.; PARK, J. C.; HYUN NAM, S.; RICE HULL, F. M. Smoke Extract Inactivates *Salmonella Typhimurium* in Laboratory Media and Protects Infected Mice against Mortality. **Journal of Food Science**, v. 77, n. 1, p. 80-85, 2012.
- KOMATSUZAKI, L. D. M. K.; NAKAGAWA, M. Effects of Biochar, Mokusakueki and Bokashi application on soil nutrients, yields and qualities of sweet potato. **International Research Journal of Agricultural Science and Soil Science**, v. 2, n.8, p. 318-327, 2012.
- LOO, A.Y. Pemisahan dan pencirian sebatian antioksidan daripada asid piroligneus *Rhizophora apiculata*. Thesis (Doctor) - Universiti Sains Malaysia, 2008.
- LOO, A. Y.; JAIN, K.; DARAH, I. Antioxidant activity of compounds isolated from the pyrolygneous acid, *Rhizophora apiculata*. **Food Chemistry**, v. 107, p. 1151-1160, 2008.
- MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; STAHL, J. A.; CARDOSO, A. C. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de Eucalipto. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 873-878, 2007.
- MCCLURE, D. O. **Kilkerran Pyrolygneous Acid Works 1845 to 1945 by David Courtney McClure**. Disponível em <http://www.ayrshirehistory.org.uk/AcidWorks/acidworks.htm>. Acesso em: 12 de dez. 2013.
- MELA, E.; ARKEMAN, Y.; NOOR, E.; ACHSAN, N. A. Potential Products of Coconut Shell Wood Vinegar. **Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences**, v. 4, n. 4, p. 1480-1493, 2013.
- MIYASAKA, N. Extrato pirolenhoso. In: MIYASAKA, S.; NAGAI, K.; MIYASAKA, N. **Alguns apontamentos sobre "Curso de agricultura natural sustentável"**. São Paulo, SP, 2005. p. 31. Apostila didática.
- MIYASAKA, S.; YAZAKI, H.; WARA, T. O.; NAGAI, K.; KUBOTA, Y. Derivados de carvão vegetal, extrato pirolenhoso e fino de carvão na agricultura natural. São Paulo, SP, 2006. 23 p. Apostila didática da APAN.
- MIYASAKA, S.; NAGAI, K.; MYASAKA, N. S. **Alguns apontamentos sobre "curso de agricultura natural sustentável"**. São Paulo: APAN, 2003. Não paginado. Palestra proferida no Curso de Produção Orgânica em set. 2003.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A ReView. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 848-889, 2006.
- MOKUSAKU wood vinegar pyrolygneous acid. Disponível em: http://www.doishouten.co.jp/english/page_english1/e_wood.html. Acesso em: 03 dez. 2014.
- MOREIRA, C. de O.; TAVARES, W. de S.; FONSECA, F. G.; CRUZ, I. Mortalidade de Spodoptera frugiperda (Lepidoptera, Noctuidae) e seletividade de Eriopsis connexa (Coleoptera, Coccinellidae) com óleo de nim, extrato pirolenhoso e um inseticida químico sintético. In: CONGRESSO DE EXTENSÃO DA UFLA, 4.; FÓRUM REGIONAL DE EXTENSÃO, 1., 2009, Lavras. Anais. Lavras: UFLA, 2009. 1 CD-ROM.
- NAKAJIMA, S.; TSUJI, M.; IWASAKI, K.; YOSHIDA, T.; FUKUMOTO, Y. Effect of wood vinegars on the growth of tomato, eggplant and muskmelon seedlings. **Research Reports of the Kochi University, Agricultural Science**, v. 42, p. 59-68, 1993.
- NASA. NASA Develops Key to Cosmic Carbon's Molecular Evolution. Disponível em: <http://www.nasa.gov/topics/universe/features/evolution-of-cosmic-carbon-pah.html>. Acesso em: dez. 2014.
- OASMAA, A.; PEACOCKE, C. **A guide to physical property characterisation of biomass: derived fast pyrolysis liquids**. Technical Research Centre Of

Finland, ESPOO 2001. VTT publications 450.

SILVEIRA, L. P.; MARTINS, J. V.; VINHAS, P.; COSTA, L. C.; CAMPOS, A. D.; GOMES, C. B.; UENO, B.; PORTO, F. G. da S.; PEREIRA, M. R. Atividade de peroxidase e B-1,3-glucanase em pimenteiros mitla pulverizadas com K₂HPO₄ e extrato pirolenhoso + quitosana inoculadas ou não com *Meloidogyne incognita*. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 18., MOSTRA DE PÓS-GRADUAÇÃO, 8., 2009. Pelotas. **Anais...** Pelotas: UCPel, 2009. 1 CD-ROM.

SILVEIRA, L. P.; MARTINS, J. V.; VINHAS, P.; COSTA, L. C.; CAMPOS, A. D.; GOMES, C. B.; UENO, B.; PORTO, F. G. da S.; PEREIRA, M. R. Atividade de peroxidase e β-1,3-glucanase em pimenteiros Mitla pulverizadas com K₂HPO₄ e extrato pirolenhoso+quitosana inoculadas ou não com *Meloidogyne incognita*. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS GRADUAÇÃO DA EMBRAPA CLIMA TEMPERADO, 3., 2010.

SINHA, R.; PARK, Y.; GRAUBARD, B. I. Meat and meat-related compounds and risk of prostate cancer in a large prospective cohort study in the United States. **American Journal of Epidemiology**, v. 170, n. 9, p. 1165–1177, 2009.

THEISEN, G.; CAMPOS, A. D.; NUNES, C. D.; LUCAS, M. K. Efeitos de extratos pirolenhos utilizados como tratamento de sementes sobre doenças da fase Inicial e crescimento de plântulas de Soja. (Embrapa Clima Temperado. **Comunicado técnico**, 241, Pelotas, RS, 2010.

THURETTE, J.; MEMBRÉ, J.M.; HAN CHING, L.; TAILLIEZ, R.; CATTEAU, M. Behavior of *Listeria* spp. in smoked fish products affected by liquid smoke, NaCl concentration, and temperature. **Journal of Food Protection**, v. 61, p. 1475-1479, 1998.

TSUZUKI, E.; MORIMITSU, T.; MATSUI, T. Effect of

chemical compounds in pyroligneous acid on root growth in rice plant. **Japan Journal Crop Science**, Bankyo-ku, Tokyo, v. 66, n. 4, p. 15-16, 2000.

TSUZUKI, E.; WAKIYAMA, Y.; ETO, H.; HANDA, H. Effect of Pyroligneous Acid and Mixture of Charcoal with Pyroligneous Acid on the Growth and Yield of Rice Plant. **Japan Journal Crop Science**, Bankyo-ku, Tokyo, v. 58, n. 4, p. 592-597, 1989.

VAN METRE, P. C.; MAHLER, B. J.; SCOGGINS, M.; HAMILTON, P. A. Parking lot sealcoat--A major source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and suburban environments. [E.U.A.]: U. S. Geological Survey, 2006. 4 p. Fact Sheet 2005-3147.

WANG, H.F.; WANG, J.L.; WANG, C.; ZHANG, W.M.; LIU, J.X.; DAI, B. Effect of bamboo vinegar as an antibiotic alternative on growth performance and fecal bacterial communities of weaned piglets. **Livestock Science**, v. 144, n. 1-2, p. 173-180, 2012.

WANG, W. J.; LIU, T. S. Effect of non-pesticidal substances against twospotted spider mites on roses. **Bulletin of Taichung District Agricultural Improvement Station**, Taichung, Taiwan, p. 21-28, 1996.

WHITE, C. M.; LEE, M. L. Identification and geochemical significance of some aromatic components of coal. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 44, p. 1825, 1980.

YATAGAI, M. HANDBOOK OF MOKUSAKU AND CHIKUSAKU-LIQUORS SCIENCE OF THEIR CHARACTERISTICS AND UTILIZATION, 180p., 2000.

ZANETTI, M.; CAZETTA, J. O.; JÚNIOR MATTOS, D.; CARVALHO, S. A. Influência do extrato pirolenhoso na calda de pulverização sobre o teor foliar de nutrientes em limoeiro cravo. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Pelotas, v. 26, n.3, p. 529-533, 2005.

Circular Técnica, 177

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:

Embrapa Clima Temperado

Endereço: BR 392, Km 78, Caixa Postal 403
Pelotas, RS - CEP 96010-971

Fone: (53)3275-8100

www.embrapa.br/clima-temperado

www.embrapa.br/fale-conosco/sac

Embrapa

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO



1ª edição

Obra digitalizada (2018)

Comitê de Publicações

Presidente: Ana Cristina Richter Krolow

Vice-Presidente: Enio Egon Sosinski Junior

Secretária: Bárbara Chevallier Cosenza

Membros: Ana Luiza Barragana Viegas, Fernando Jackson, Marilaine Schaun Pelufê, Sonia Desimon

Expediente

Revisão do texto: Bárbara C. Cosenza

Normalização bibliográfica: Marilaine Schaun Pelufê

Editoração eletrônica: Nathália Coelho (estagiária)