

UFRRJ
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
AMBIENTAIS E FLORESTAIS

DISSERTAÇÃO

**Oxidação da madeira de *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill
& L.A.S. Johnson por ozonólise**

Carlos Henrique Rocha Gonçalves

2014



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E
FLORESTAIS**

**Oxidação da madeira de *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill
& L.A.S. Johnson por ozonólise**

Carlos Henrique Rocha Gonçalves

Sob a orientação do Professor

Dr. Heber dos Santos Abreu

e Co-orientação da Professora

Dr.^a Rosilei Aparecida Garcia

Dissertação submetida como requisito parcial para
obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no
Programa de Pós-Graduação em Ciências
Ambientais e Florestais, Área de concentração em
Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Seropédica, RJ

Fevereiro de 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E
FLORESTAIS

CARLOS HENRIQUE ROCHA GONÇALVES

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 27/02/2014.

Heber dos Santos Abreu. Prof. Dr. UFRRJ

(Orientador)

José Tarcísio da Silva Oliveira. Prof. Dr. UFES

Alexandre Miguel do Nascimento. Prof. Dr. UFRRJ

A Deus.

Aos meus estimados pais Carlos Alberto Gonçalves da Silva e Heloisa Helena Florentino Rocha Gonçalves.

Ao meu querido irmão Bruno Rocha Gonçalves.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela luz divina que ilumina os meus caminhos e me ajuda a vencer com sabedoria mais essa etapa da vida.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro pela oportunidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à FAPERJ e ao Ministère des Affaires Étrangères et du Commerce International du Canada – Programme des Futurs Leaders dans les Amériques (MAECI - PFLA) pela concessão da bolsa de estudos e/ou pelos recursos para aquisição dos equipamentos.

Ao Prof. Dr. Heber dos Santos Abreu, que como orientador, em muito colaborou em todos os aspectos para a realização deste trabalho, demonstrando paciência, interesse e amizade na tarefa de orientação.

À Prof.^a Rosilei Aparecida Garcia pela importante contribuição como co-orientadora e pelo auxílio na obtenção da bolsa de estudos que possibilitou que parte dos experimentos fossem feitos na Universidade Laval

À Prof.^a Tatjana Stevanovic Janezic, da Universidade Laval, pela valiosa oportunidade concedida, pela cessão de seu laboratório, e pela grande contribuição dada a esse trabalho.

Ao Professor Alexandre Miguel do Nascimento que prontamente deu grande ajuda com as análises estatísticas.

Ao amigo José Carlos Ferreira Batista pela valiosa colaboração que foi de fundamental importância para o processo de desenvolvimento deste trabalho.

A todo o pessoal da Universidade Laval que sempre estiveram prontos a ajudar e foram muito atenciosos e solícitos, especialmente à: Étienne Le Roux, Diane Schorr, Lei Hu, Yves Bédard, Dr.^a Carmen Mihaela Tibirna e Alain Adnot.

Aos amigos Dallyene da Silva Poubel, Letícia Maria Alves Ramos, Nicelle Mendes de Oliveira e Pollyanna Rodrigues de Oliveira Santos e Wanessa Aparecida Santos e que há muito tempo estão ao meu lado, sempre me apoiando e incentivando.

Aos amigos Bruno Couto da Silva, Danielle Affonso Sampaio, Genix Anderson Pallarco Castro, Gisely de Lima Oliveira, Leonardo de Souza Sanches, Luizmar Assis de Barros, Michel Cardoso Vieira, Monique de Moura Gurgel, Vinicius Cadete Bernardes e Willberg Nascimento Souza, que tornaram o dia a dia do laboratório e da universidade muito mais agradável.

Aos amigos Adriana Alves, Bruna Roque Ugulino de Oliveira, Daniele Arriel, Erika Sayuri Naruzawa, Jedi Rosero Alvarado, Layla Maciel, Leandro Passarini, Lis Rodriguez Uliana, Lucas Rosado, Luciane Paes Torquato, Mariana Hasegawa, Marie-Joël Bergeron Savard, Shyamal Chandra Ghosh, Saulo Roberto Nascimento, Svetka Kuljich Rios, Vanessa Lopes e ao Prof. Roger Hernández que muito bem nos receberam e acolheram no Canadá

Ao meu querido irmão pelo companheirismo e amizade.

Aos meus queridos pais, minha eterna gratidão pela vida, amor, carinho, paciência e apoio, sem o qual eu não alcançaria mais essa conquista.

RESUMO

GONÇALVES, Carlos Henrique Rocha. **Oxidação da madeira de *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson por ozonólise.** 2014. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Departamento de Produtos Florestais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2014.

Esse trabalho teve por objetivo realizar reações oxidativas utilizando ozônio em meio aquoso para simular o aspecto de envelhecimento em madeiras de *Corymbia citriodora* K.D. Hill & L.A.S. Johnson. O ozônio que é um gás extremamente reativo foi produzido pelo ozonizador através da descarga corona. Para avaliar as modificações ocorridas nas amostras após serem submetidas às reações de ozonólise em diferentes tempos e pHs (neutro, básico e ácido), essas amostras foram posteriormente submetidas a vários testes (mensuração da cor no espaço colorimétrico CIELAB; do ângulo de contato entre a água e a madeira através do goniômetro; espectroscopia XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X) e pirólise – CG/EM (pirólise analisada por cromatografia gasosa, acoplada à um detector de massa)). As amostras foram obtidas de tora de madeira de um espécime da espécie *Corymbia citriodora* obtida no campus da UFRRJ em Seropédica. Essas amostras foram tratadas mecanicamente de maneira a adequá-la para análise, ficando com dimensão de 10 x 20 x 2 mm. Foi constatado que as amostras do tratamento ácido durante 6h foram as que ficaram com a aparência mais próxima de uma madeira naturalmente envelhecida. Os diversos testes feitos mostraram que os componentes da madeira se comportaram de forma diferente em cada um dos tratamentos especialmente no que tange à lignina na sua razão G/S da mesma. Os resultados mostraram que a reações foram bem sucedidas, revelando que o ozônio reagiu na grande maioria das amostras com a lignina afetando a razão G/S para todos os tratamentos. Dados do XPS mostram os níveis de oxidação por exemplo dos tratamentos neutros, mostrando o efeito oxidativo do ozônio. Neste sentido, a razão Guacila/Siringila revelou que o ataque do ozônio aconteceu primeiramente com as ligninas que predominam unidades guaiacila, pressupondo que a reação afetou direcionadamente a região da parede celular com mais alto teor de unidade Guaiacila. Foi também detectado no tratamento ácido que o ozônio atingiu também o grupo dos extrativos especialmente os ácidos decanóicos. Todos os experimentos foram suficientes para descolorir e dar aparência de madeira envelhecida, como mudanças de cor mostradas pelos testes de cor com espectrofotômetro. O ângulo de contato mostrou que as amostras em ordem absorvem mais água, tornando-as mais hidrofílica, quando correlacionada à razão C:L (Carboidratos:Lignina).

Palavras chave: ozônio, lignina, descoloração

ABSTRACT

GONÇALVES, Carlos Henrique Rocha. **Oxidation of *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson wood by ozonolysis.** 2014. 93 p. Dissertation (Master Science in Environmental and Forestry Science). Instituto de Florestas. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ, 2014.

This work aimed to realize oxidative reactions using ozone in aqueous middle to simulate the aging aspect in *Corymbia citriodora* K.D. Hill & L.A.S. Johnson wood samples. Ozone that is a very reactive gas, was produced by the ozonizer by the corona effect. In order to evaluate the transformations occurred in the samples submitted to the treatment in different times and pHs (neutral, basic and acid) those samples were analyzed by various tests (color mensuration in the CIELAB colorimetric space; contact angle between water and wood by the goniometer; XPS spectroscopy and Pyrolysis – GC/MS). The samples were obtained from a *Corymbia citriodora* tree log harvested in the UFRRJ campus in Seropédica. Those samples were treated mechanically in order to adequate it to the analysis with 10 x 20 x 2 mm dimensions. It was observed that the 6h acid was the one that presented the best natural aging appearance. All the tests done have shown that the wood components had different behaviors in each treatment, especially when we talk about lignin and its G/S (Guaiacyl:Siringyl). The results have shown that the reactions were well succeed, revealing that the ozone had reacted in the majority of the samples, with the lignin, affecting the G/S ratio for all the treatments. XPS data showed the level of oxidation, for example, in the neutral treatment, showing ozone oxidative effect. In this way, the G/S ratio revealed that the ozone attack have occurred, first with the lignins that have predominantly the guaiacyl units, assuming that the reaction affected mainly the cellular region with high guaiacyl units content. It was also detected in the acid treatment, that the ozone as well reached the extractives group, especially the decanoic acids. All the experimentations were sufficient to discolor and give aging appearance to the wood, as the color changing shown by the color tests with the spectrophotometer. The contact angle has proved that the samples in order absorb more water, becoming more hydrophilic, when related to the L:C ratio (lignin:carbohydrate).

Key words: ozone, lignin, discoloration

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Potencial de oxidação de diferentes oxidantes.	04
Tabela 2.	XPS vs. Outros tipos de espectroscopias.	08
Tabela 3.	Caracterização química da madeira de <i>C. citriodora</i> .	17
Tabela 4.	Composição atômica experimental (%) e razão O/C obtidas por análise XPS para todas a amostras estudadas	23
Tabela 5.	Atribuição dos componentes dos picos de carbono e oxigênio, C 1s e O 1s para amostras de madeira	25
Tabela 6.	Energia de ligação, intensidade e área de picos C 1s para amostras de madeira	25
Tabela 7.	Energia de ligação, intensidade e área de picos O 1s para amostras de madeira	28
Tabela 8.	Índice de similaridade dos tratamentos.	29
Tabela 9.	Relação dos sinais do pirogramas e respectivas nomenclatura química e demais dados.	30
Tabela 10.	Razão Guaiacila/Siringila em lignina de células de betula (Higuchi 1984; Abreu et al. 1999) e seus níveis de rigidez molecular, respectivamente.	35
Tabela 11.	Valores da razão Lignina/ Carboidrato (L/C).	38

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Composição da lignina (MONTEIRO et al., 2004 apud PEREIRA et al., 2012)	01
Figura 2.	Ozonólise de olifinas.	05
Figura 3.	Alguns produtos formados por ozonólise de um modelo do tipo Aquil-Aril-Éter via substituição eletrofílica (BALOUSEK, 1979).	06
Figura 4.	Espaço colorimétrico CIELAB, 1976. (adaptado de POUBEL, 2011; JOHANSSON, 2005; KONICA MINOLTA SENSING Inc., 1998).	07
Figura 5.	Esquema da Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X.	09
Figura 6.	Corpos-de-prova prontos para a realização dos testes de ozonólise.	10
Figura 7.	Esquema ozonólise. (1) Balão de oxigênio; (2) Ozonizador; (3) Reator; (4) Lavador de gases; (5) Exaustão de gases resultantes da reação	10
Figura 8.	Reator de ozonólise, em aço inoxidável (a) e em vidro borosilicato (b)	11
Figura 9.	Ozonizador utilizado no experimento	12
Figura 10.	Amostras utilizadas durante a realização dos testes: (A) Testemunhas; (B) 1h em pH neutro; (C) 2h em pH neutro; (D) 3h em pH neutro; (E) 1h em pH ácido; (F) 6h em pH ácido; (G) 6h em pH básico e (H) 6h em pH neutro.	13
Figura 11.	Atuação do ozônio na estrutura química da madeira.	14
Figura 12.	. Espectrofotômetro portátil CM 2600d da Konica Minolta	15
Figura 13.	Goniômetro	15
Figura 14.	Conjunto Pirólise – CG/EM	16
Figura 15.	Efeito do pH na coordenada L* da cor da madeira.	18
Figura 16.	Efeito do tempo de reação na coordenada L* da cor da madeira.	19
Figura 17.	Efeito do pH na ângulo de contato água-madeira.	20
Figura 18.	Espectros XPS das amostras analisadas.	21
Figura 19.	Espectro XPS das amostras 1 (esquerda) e 2 (direita)	22
Figura 20.	Espectros XPS das amostras 3 (esquerda) e 4 (direita)	22
Figura 21.	Picos C 1s da superfície das amostras 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d)	24
Figura 22.	Picos O 1s das amostras 1 (a), 2 (b), 3 (c) and 4 (d)	27
Figura 23.	Pirogramas da pirólise das amostras controle, 1h neutro e 6h neutro.	32
Figura 24.	Comparação entre G/S e os tempos do experimento em condições neutras	33

Figura 25.	Pirograma da testemunha e do tratamento 6h básico.	34
Figura 26.	Relação entre a razão G/S entre a testemunha e o tratamento básico.	34
Figura 27.	Relação entre a razão G/S e o s tempos de tratamento.	35
Figura 28.	Pirograma dos tratamentos testemunha, 1 e 6h ácido.	36
Figura 29.	Mecanismo de degradação dos ácido 1,9-octadecadienoico por ozonólise e seus respectivos correspondentes.	37
Figura 30.	Variação da razão G/S dos tratamentos	38

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1. Corymbia citriodora	2
2.2. Ozônio	3
2.3. Ozonólise.....	5
2.4. Pirólise – CG/EM	6
2.5. Cor.....	6
2.6. Espectroscopia fotoeletrônica de Raio-X (XPS).....	8
3. MATERIAL E METODOS.....	9
3.1. Ozonólise.....	9
3.1.1. Preparação dos corpos-de-prova:	9
3.1.2. Reação:	10
3.1.3. Determinação do tempo de ozonólise:	11
3.1.4. Reação de ozonólise	11
3.2. Determinação do teor de lignina:	13
3.3. Determinação do Teor de Holocelulose	13
3.4. Teste de cor.....	13
3.5. Determinação do Ângulo de Contato Água-Madeira	14
3.6. Pirólise – CG/EM.....	15
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
4.1. Caracterização química do material de estudo:.....	16
4.2. Cor.....	16
4.3. Ângulo de Contato Água-Madeira	18
4.4. Espectroscopia fotoeletrônica de Raio-X (XPS).....	19
4.1. Pirólise.....	26
4.1.1. Tratamento neutro	27

4.1.2. Tratamento básico	31
4.1.3. Tratamento ácido.....	32
5. CONCLUSÃO	36
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38
7. ANEXOS	41

1. INTRODUÇÃO

A madeira é um material heterogêneo quanto a sua estrutura anatômica e composição química. A composição química é variável tendo duas categorias de substâncias: alta e baixa massa molecular (FENGEL & WEGENER, 1984). Os considerados de alta massa molecular são os principais constituintes químicos da parede celular, possuem caráter destrutivo e representam um sistema multimolecular. Nesse sistema, algumas substâncias são facilmente degradadas em meio ácido (celulose e hemicelulose) e a outra é degradada por processos oxidativos (lignina), em decorrência de fatores bióticos e abióticos, muitas vezes fungos, bactérias e raios ionizantes. O envelhecimento natural da madeira é decorrente das modificações dessas substâncias e das substâncias solúveis afetadas por esses fatores em conjunto, principalmente a lignina (WINANDY & ROWELL, 2005). A lignina é constituída por unidades fenilpropanoídicas (C₆C₃) e de alta massa molecular. Esses fenilpropanóides são os álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico. Essa composição está representada na figura 1. A lignina de angiospermas não possui significativamente a unidade cumarílica, em decorrência disso, a razão entre G e S é bastante informativa. Entretanto, muitas substâncias solúveis conhecidas como extrativos são alvos da fotoxidação e da oxidação, levando a transformações que contribuem para a perda de massa como na degradação oxidativa das substâncias, diminuindo o nível de insaturação de algumas delas.

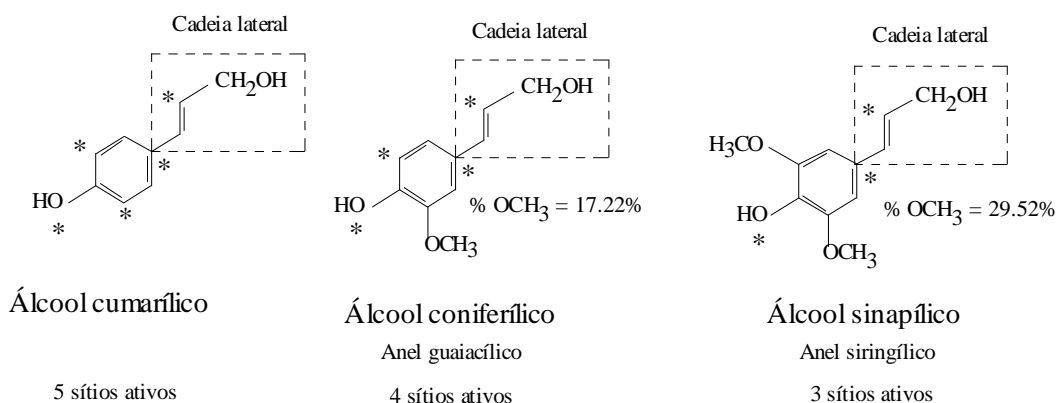


Figura 1. Composição da lignina (MONTEIRO et al., 2004 apud PEREIRA et al., 2012)

As madeiras envelhecidas ou aparentemente envelhecidas são um produto da oxidação e possuem um mercado em crescimento no Brasil e no exterior. As técnicas de envelhecimento são na maioria artesanais ou envolvem tratamentos ácidos, pinturas, utilização de betume e água rás, peróxido de hidrogênio, entre outras.

Segundo YOKOTA (2006), o ozônio tem o potencial para deslignificar por oxidação e clarear a madeira sem produzir substâncias nocivas. E este tem sido amplamente utilizado nas últimas duas décadas, para diversos usos, por se tratar de um poderoso agente oxidante, solúvel em água e facilmente disponível. Entre seus diversos usos, encontra-se o branqueamento de polpas celulósicas pela indústria de celulose e papel, onde a eficiência deslignificante do ozônio tem sido comprovada (RONCERO et al., 2003; SHATALOV &

PEREIRA, 2008; GARCÍA-CUBERO, 2012). Nesse contexto, isso promove uma pequena perda superficial de massa e de modificação da aparência da madeira após reação de ozonólise.

Esse projeto propôs o desenvolvimento de tecnologia inovadora para gerar aspecto superficial de envelhecimento por processo oxidativo acelerado por ozonólise. O processo oxidativo representa uma parcela grande de modificação da superfície da madeira quando degradadas naturalmente, o que afeta principalmente a lignina. O ozônio é um poderoso agente oxidante, além de ser solúvel em água, tendo assim alta eficiência deslignificante (GARCÍA-CUBERO et al., 2009).

Esta dissertação teve como objetivo o desenvolvimento de tecnologias de baixo impacto ambiental para promover oxidação acelerada da madeira de *Corymbia citriodora*, de modo a promover aparente envelhecimento por descoloração da madeira.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. *Corymbia citriodora*

Corymbia citriodora é uma espécie que ocorre naturalmente na Austrália, no norte e no sul do Estado de Queensland (Noroeste da Austrália), em altitudes que variam de 50 a 1000m e de 70 a 400m, respectivamente. É uma árvore de altura mediana, alcançando 50m quando adulta, sua madeira tem alta densidade (0,99 g.cm⁻³) (BOLAND et al., 1994).

O gênero *Eucalyptus* foi descrito por L'Heer etier de Brutelle em 1788 (ANDRADE, 1939). No entanto, baseado em características morfológicas e moleculares, esse gênero foi dividido em dois. HILL & JOHNSON (1995) separaram as espécies chamadas de blood wood em um novo gênero, que passou a se chamar *Corymbia*. Nesta nova classificação 113 espécies que anteriormente chamadas de *Eucalyptus* se tornaram *Corymbia* (COLTURATO, 2009).

As espécies dos gêneros *Eucalyptus* e *Corymbia* foram primeiramente introduzidos no Brasil em 1903 por Navarro de Andrade, um agrônomo da Companhia Paulista de Estradas de Ferro, para produzir dormentes (COSTA, 2010). E agora de acordo com ABRAF (2012) essas espécies são as mais plantadas no Brasil (quase 70% das florestas plantadas no Brasil), com uma área de quase 5 milhões de ha, o que ajuda a reduzir a pressão sobre a floresta amazônica (ARAÚJO et al., 2012). Esses plantios estão estabelecidos principalmente nos estados de Minas Gerais, São Paulo e no sul da Bahia (SIMÕES et al., 1980). Essa grande quantidade de plantios é parcialmente explicada pelo rápido crescimento (60m³.ha⁻¹) e a fácil adaptação às diferentes condições edafoclimáticas, o que permite que essas espécies sejam plantadas em diversas partes do território brasileiro (MATOS, 2006). Espécies dos gêneros *Eucalyptus* e *Corymbia* tem sido usadas para diversos fins, por exemplo: construção, produção de papel e celulose, aglomerados, MDF, compensados, postes, mel, carvão, óleos essenciais, moirões e móveis.

A utilização da madeira para diversos fins tem sido tecnologicamente melhorada, principalmente pela ausência de madeiras nobres no mercado. A busca de novos produtos de madeira, como aglomerado, compensado, OSB, MDF, estrutura de painéis com nano fibras, são alguns dos produtos produzidos de madeira, principalmente de *Eucalyptus* e *Pinus*. O laboratório de química da Madeira do Instituto de Florestas está otimizando suas pesquisas em busca de conhecimentos mecanísticos de transformações químicas e de novos produtos.

2.2. Ozônio

A maioria das madeiras possuem coloração distintas entre cerne e albúrnio, isso se deve a composição química cujas substâncias são depositada nas cavidades celulares do cerne. Essas substâncias são conhecidas como extrativos e englobam uma gama de tipo de substâncias com propriedades químicas e físicas diferentes (FENGEL & WEGENER, 1984). A mudança de cor de uma determinada madeira ocorre naturalmente por diversas maneiras e consequentemente o envelhecimento natural são respostas a atuação de fungos, luz e oxigênio (KRISTIANSSON, 2012) da madeira, por exemplo a celulose e a hemicelulose não absorve na luz visível entre 400 nm a 700 nm. A lignina absorve abaixo de 500nm, entretanto a maioria absorve acima 500nm. Essa absorção está relacionada com os cromóforos que são grupos funcionais que se excitam a um determinado comprimento de onda no UV (FENGEL & WEGNER, 1984). Um grupo importante de substância conhecido como flavonóides são responsáveis pelas descolorações fotoinduzidas e pode ser dividido em 5 grupos: escurecimento, escurecimento e depois desbotamento, escurecimento-desbotamento-escurecimento, somente desbotamento, desbotamento e depois escurecimento. A foto-oxidação consegue penetrar na madeira até 250 μm , a luz visível penetra até 200 μm e o UV até 75 μm . Esse fenômeno de oxidação ocorre com ganho de oxigênio ou perda de H enquanto a redução ocorre com ganho de H ou perda de oxigênio. Existem vários produtos que promovem descoloração (branqueamento) da madeira entre eles estão: H_2O_2 ; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HN}_4$; $\text{C}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ em água; NaOH; NaOH+Na₂SiO₃+ Ca(OH)₂; MgSO₄; NaHSO₃; KMnO₄; NaHSO₃ (MALMSTEN, 2012).

O uso do ozônio e processos oxidativos

A palavra ozônio vem do grego *ozein* que quer dizer mau cheiro. O significado do nome reflete uma de suas características, ou seja, o forte odor que exala quando em alta concentração. Esta característica foi observada pela primeira vez em 1785, por Van Mauren, próximo a uma descarga elétrica. O odor característico foi inicialmente identificado como sendo de uma substância indeterminada, pelo cientista alemão Christian Friedrich Schonbein, em 1840 durante a oxidação lenta do fósforo branco e da eletrólise da água. A identidade e estrutura dessa substância foram confirmadas em 1867 como oxigênio triatômico.

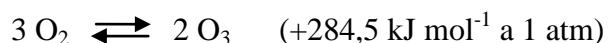
O ozônio (O₃) é um gás formado por três átomos de oxigênio. Dois átomos de oxigênio constituem a base da molécula do oxigênio presente no ar que respiramos. O terceiro átomo, muito instável, pode se desligar facilmente do ozônio para se ligar à moléculas de outras substâncias orgânicas, alterando sua composição química.

É um gás incolor de odor pungente. Em fase aquosa se decompõe rapidamente a espécies radiculares e oxigênio, o que é uma grande vantagem porque não gera subprodutos. É um poderoso agente oxidante, capaz de participar de um grande número de reações com substâncias orgânicas (incluindo materiais lignocelulósicos) e inorgânicas (KUNZ & PERALTA-ZAMORA, 2002; ALMEIDA et al., 2004). Pode reagir com a maioria das substâncias contendo ligações duplas, como C=C, C=N, N=N, etc., mas não com grupos funcionais contendo ligações simples, como C-C, C-O, O-H, etc. (ALMEIDA et al., 2004; GOGATE & PANDIT, 2004). Comercialmente, o ozônio tem sido aplicado como um reagente químico em síntese, em processos de purificação de água potável, como desinfetante em tratamento de esgoto e para o branqueamento de fibras naturais. Seu poder oxidante é superado apenas pelo flúor e pelo radical hidroxílico e é superior ao de substâncias reconhecidamente oxidantes, como o peróxido de hidrogênio e o cloro (Tabela 1).

Tabela 1. Potencial de oxidação de diferentes oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
Flúor (F)	3,0
Radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$)	2,80
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Permanganato de potássio (KMnO_4)	1,69
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,56
Cloro (Cl_2)	1,36
Oxigênio	1,23

O ozônio é um gás instável e deve ser gerado no local onde será usado. O método de geração mais utilizado é por descarga corona. O maior custo operacional para o processo de oxidação por ozônio é o custo da eletricidade para sua geração. O requerimento energético para a síntese de ozônio usando ar como fonte de oxigênio varia de 22 a 33 kWh kgO_3^{-1} (MORAIS, 2006). Se o ozônio for produzido a partir de oxigênio puro esse valor varia de 12 a 18 kWh $\cdot \text{Kg O}_3^{-1}$, mas o custo do oxigênio deve ser considerado. A formação do ozônio é uma reação endotérmica.



As principais aplicações do ozônio incluem:

- Tratamento de água para consumo humano;
- Água de resfriamento;
- Efluentes industriais, com alto teor de orgânicos (Indústria Química, Alimentícia, Farmacêutica, Celulose e Papel, Têxtil, etc.);
- Redução de Cor, Odor, Nox;
- Água mineral (Enxágüe de desinfecção de reatores, tanques e garrafas)
- Processos de lavagem e desinfecção de frutas, verduras e carnes;
- Tratamento de lixívia e chorume;
- Uso em lavanderias industriais;
- Processos de branqueamento;
- Tratamento de efluentes domésticos e industriais;
- Limpeza de piscinas;

Todas estas aplicações utilizam-se das vantagens e das propriedades extremamente reativas e fortemente oxidantes do ozônio.

2.3. Ozonólise

O uso do ozônio como agente de deslignificação pode seguir o mecanismo de “Criegee”, onde o ataque do ozônio à lignina é fundamentado na combinação da molécula de ozônio com as ligações duplas do anel aromático da lignina, formando um “ozonídeo”, o qual se cliva em dois fragmentos: uma substância carbonílica e uma substância denominada “zwitterion” (GODSAY, 1985). A reação do ozônio sobre a ligação dupla presentes na lignina elimina a sua característica de aromaticidade, diminuindo sua absorção de luz na faixa visível do espectro eletromagnético (DA SILVA & DA SILVA, 2002).

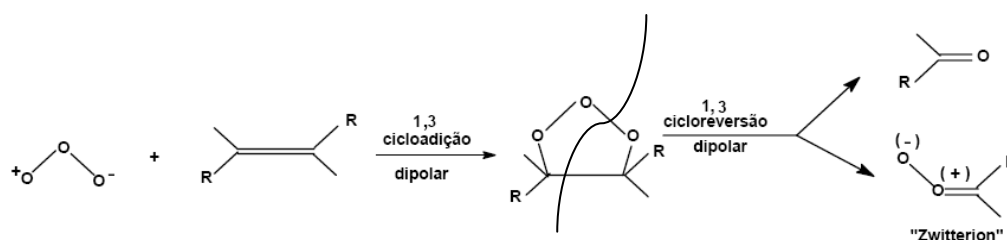


Figura 2. Ozonólise de olefinas.

Alguma forma do mecanismo zwitterion syn-anti, que na verdade é uma modificação do mecanismo “Criegee” (BALOUSEK, 1979) para dar conta da estereoseletividade exibida durante ozonólise - é a explicação mais amplamente aceita para a ozonólise de olefinas. De acordo com este mecanismo, o ozônio reage com uma ligação dupla carbono-carbono via cicloadição 1,3-dipolar para formar um intermediário 1,2,3-trioxolano. Dados recentes indicam que os isômeros syn e anti podem estar em equilíbrio, proporcionando assim um fator adicional que influencia a estereoquímica de ozonólise de olefinas. Existem três rotas que podem ser seguidas, dependendo das condições de reação: Rota 1 - um ozonídeo “final” pode ser produzido por uma outra cicloadição. Rota 2 - zwitterion pode reagir com uma “participação de solvente” para formar um hidroperóxido intermediário. Esta parece ser a via dominante quando empregado solventes próticos. Rota 3 - dimerização e polimerização podem ocorrer para formar diperoxídeos e peróxidos poliméricos. Este caminho é o mais provável em solventes não próticos quando o produto é uma cetona por exemplo. Intermediários podem se decompor posteriormente para formar produtos de oxidação mais estáveis, tais como ácidos, ésteres, aldeídos e cetonas. Ozonólise de fenóis em solução aquosa tem contribuído para elucidação do mecanismo e formação de diversos produtos. Assim, reações com modelo de lignina do tipo Alquil-Aril-Éter tem sido proposto (Figura 3).

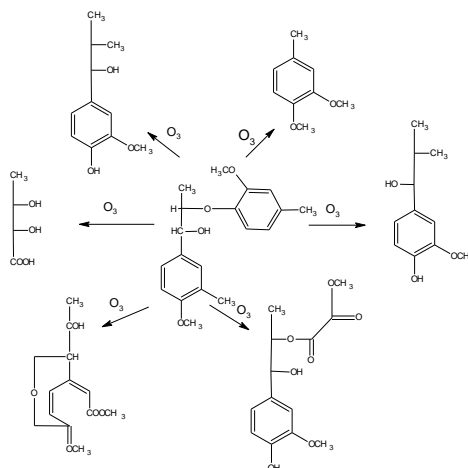


Figura 3. Alguns produtos formados por ozonólise de um modelo do tipo Aquil-Aril-Éter via substituição eletrofílica (BALOUSEK, 1979).

2.4. Pirólise – CG/EM

A pirólise é a transformação de uma substância não volátil em uma mistura de produtos voláteis produzidos na sua degradação térmica na ausência de oxigênio. Fácil preparação de amostras (secagem e moagem), rápido tempo de análise (de minutos até 1,5h) e pequeno tamanho da amostra (1 a 100µg) são as principais características da pirólise analítica (MEIER & FAIX, 1992).

A análise da lignina geralmente inclui tediosa e demorada degradação química e procedimentos para isolar os produtos. No entanto, a pirólise analítica (Py) combinada com a cromatografia a gás capilar de alta resolução (CG) e espectroscopia de massa (EM) elimina a necessidade de isolar a lignina.

Quando os materiais lignocelulósicos são pirolisados, os produtos de degradação dos polissacáridos e lignina podem ser separados por cromatografia gasosa e identificados por espectrometria de massa. Sob condições apropriadas, a pirólise de lignina, mesmo na presença de carboidratos, dá origem a um padrão característico de produtos de fenóis monoméricos substituídos em que a cadeia lateral propânica da lignina é completamente separada ou encurtada para um ou dois átomos de carbono. Novas ligações duplas são criadas nas cadeias laterais através de desidrogenação pirolítica. Os picos de origem da lignina no cromatograma da pirólise CG, ou pirograma, são claramente reconhecíveis por causa da abundância de íons moleculares. Os espectros de massa da lignina são caracteristicamente diferentes dos espectros dos produtos da pirólise de carboidratos, tornando-se assim possível analisar lignina em materiais lignocelulósicos sem primeiro remover os carboidratos (MEIER & FAIX, 1992).

2.5. Cor

Uma das formas mais recentes de classificar e caracterizar a madeira é a calorimetria, a qual está baseada no sistema CIELAB 1976, o mais utilizado para quantificação e medição da cor. A colorimetria é uma técnica que foi adaptada para ser aplicada à madeira e derivados, através da metodologia do uso de coordenadas cromáticas (MORI et al., 2005). A mudança da cor da madeira está relacionada à decomposição da lignina e outras substâncias

nas células da superfície da madeira, um fenômeno que ocorre apenas na superfície (0,05-2,5mm), e é resultado da incidência da luz ultravioleta que inicia a fotodegradação (FEIST & HON, 1984).

Utilizando para as suas leituras a fonte de luz e iluminação padrão a fim de evitar as oscilações de iluminação do dia, e com a mesma sensibilidade correspondente à do olho humano, o espectrofotômetro, percebe e registra as minuciosas diferenças de cores (MORI et al., 2005). O sistema CIE-L*a*b*, que inclui um espectrofotômetro de reflexão no visível, foi desenvolvido pela Commission International de L'Éclairage – CIE para, rapidamente, controlar a qualidade e reproduzir a coloração de produtos industrializados. O sistema tem encontrado ampla aplicação em plásticos, tecidos, tintas, (BILLMEYER, 1981), alimentos (DUFOSSÉ et al., 2001) e bebidas (SAPERS, 1994). Na área de análise química, foi utilizado para otimizar métodos de titulação (KRISHNA PRASAD et al., 1996). Os espectrofotômetros, segundo MICHOT (1994) apud MORI et al. (2005), medem a reflectância de uma amostra e de um branco padrão nos mesmos comprimentos de onda, o que leva à porcentagem de luz refletida pelo objeto em função de um padrão. A tecnologia para determinação quantitativa da cor vem evoluindo ano a ano, fazendo da propriedade cor um fator chave na qualidade da madeira, podendo ainda ser utilizada, como em estudo descrito por THOMPSON (2006), para avaliar propriedades mecânicas (MOR e MOE) de painéis de partículas orientadas de madeira. GONÇALEZ et al. (2001) citam que o sistema CIELAB 1976 fornece um espaço mais uniforme da distribuição das cores. A sensação da cor está baseada em três elementos: a claridade ou luminosidade, a tonalidade ou matiz e a saturação ou cromaticidade. As diferenças de cor entre os objetos podem ser expressas pelas distâncias geométricas regulares entre os pontos medidos nos três eixos retangulares: L*, a* e b*. De acordo com os mesmos autores, a luminosidade (L*) define a escala padrão cinza entre o branco e o preto variando de 0 (preto total) a 100 (branco absoluto). A tonalidade é dada pelas cores vermelho, verde, amarelo e azul definidos pelas variáveis a* e b*, na qual seus valores encontram-se na faixa de 0 a 60 (unidimensional) (CAMARGOS & GONÇALEZ, 2001).

No diagrama CIE-L*a*b*, os sinais positivos e negativos significam: +a* aumento na cor vermelha, -a* aumento na cor verde, +b* aumento na amarela e -b* aumento na cor azul. Através da Figura 4 pode-se visualizar o espaço colorimétrico proposto pelo CIELAB (1976).

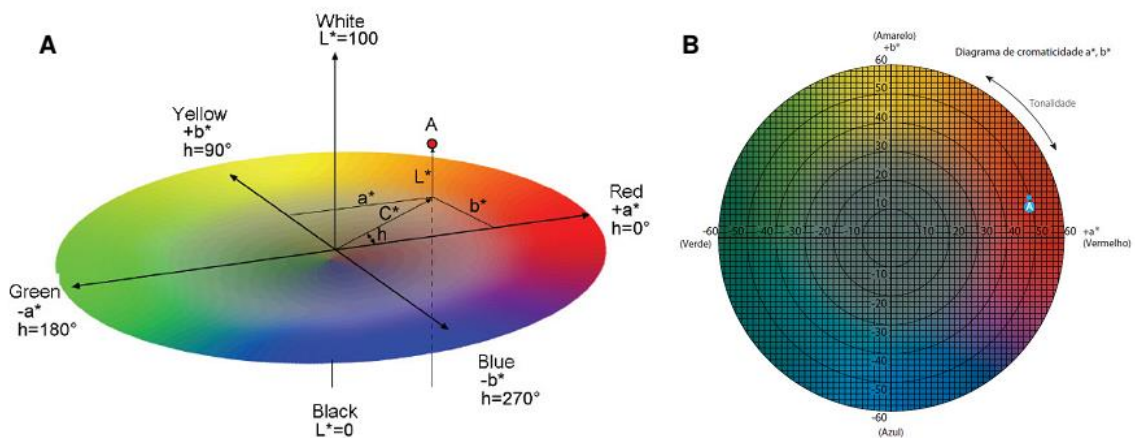


Figura 4. Espaço colorimétrico CIELAB, 1976. (adaptado de POUBEL, 2011; JOHANSSON, 2005; KONICA MINOLTA SENSING Inc., 1998).

2.6. Espectroscopia fotoeletrônica de Raio-X (XPS)

O XPS (Espectrômetro Fotoeletrônico de Raios-X) se baseia em um tipo de espectroscopia quantitativa para sólidos, que analisa a composição elementar, a fórmula empírica, o estado químico, o estado eletrônico dos elementos presentes no material. Entre suas principais aplicações estão a análise de superfícies de materiais orgânicos ou inorgânicos, determinação da composição e informação do estado químico da superfície, etc. Entre as indústrias que utilizam análises por XPS de forma relevante estão: Aeroespacial, automotiva, biomédica/biotecnológica, substâncias semicondutoras, defesa de dados armazenados, monitores, eletrônicos, produtos industriais, iluminação, farmacêutica, fotônica, polímeros, semicondutores, energia solar fotovoltaica, telecomunicações. Para as análises no XPS, a menor área analítica é de aproximadamente 10nm^2 e todos os elementos com número atômico 3 ou maior são detectados (NZOKOU & KAMDEM, 2005).

A espectroscopia fotoeletrônica é baseada no processo de entrada de um único fóton / saída de um elétron (efeito fotoelétrico)

Tabela 2. XPS vs. Outros tipos de espectroscopias.

XPS	Outras espectroscopias
O fóton somente necessita de energia o suficiente para retirar o elétron	O fóton tem que estar em ressonância com a energia de transição
Mede a energia cinética dos elétrons retirados	Mede a absorvância ou a transmitância dos fótons
Fonte monocromática de fótons	Detecta a energia dos fótons

O aparelho XPS é constituído de um detector da energia de fótons, um canhão de íons, sistema de ultra vácuo (>10 Pa), controles eletrônicos e um sistema computadorizado. Durante a análise um feixe monoenergético de Raios-X emite fotoelétrons da superfície da amostra, enquanto o ambiente de ultra vácuo elimina a contaminação excessiva da superfície. O detector de energia de elétrons mede a energia cinética dos elétrons emitidos, e o espectro é plotado pelo computador a partir do sinal do detector. As energias de ligação podem ser determinadas a partir da medição da energia cinética dos elétrons emitidos, da posição dos picos e dos elementos presentes na amostra (KAMDEM et al., 2001).

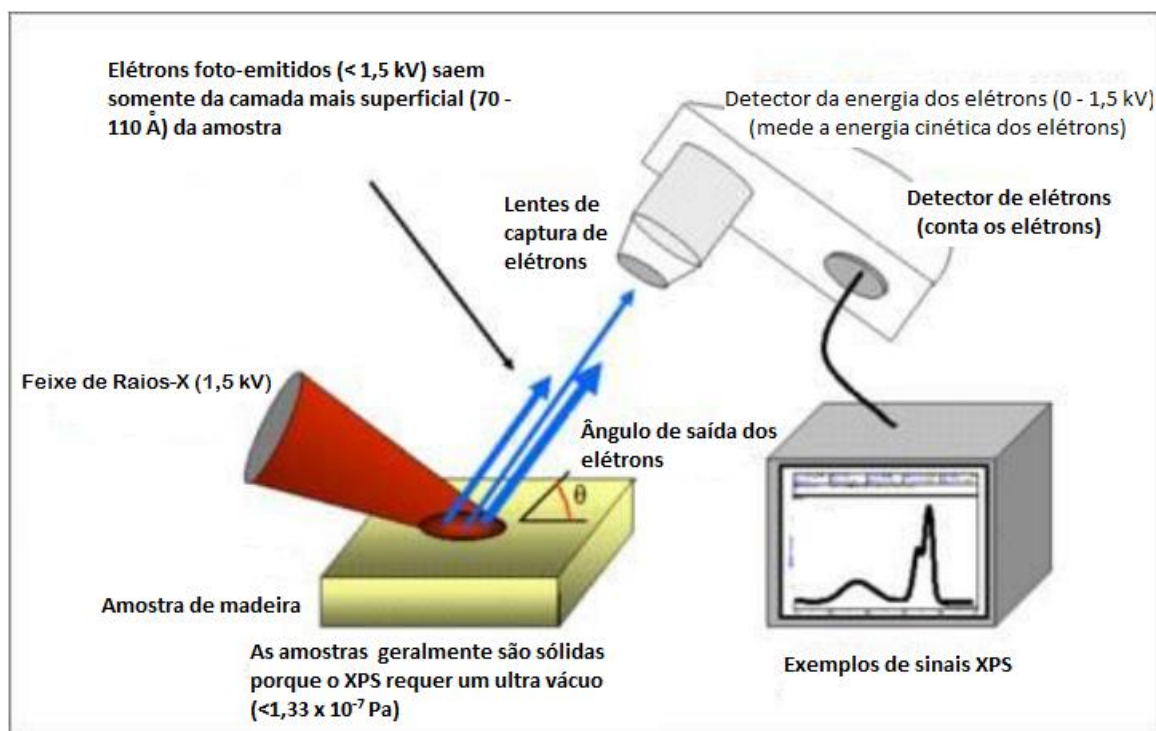


Figura 5. Esquema da Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X.

3. MATERIAL E METODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Química da Madeira do Departamento de Produtos Florestais do Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) e no Centre de Recherche sur le Bois da Université Laval – Québec (Québec) Canada. Foram coletadas madeiras de *Corymbia citriodora* no campus da UFRRJ.

As amostras foram retiradas de uma tora de madeira, e selecionadas o cerne, desdobrada em pequenos pranchões e em seguida utilizando uma serra de fita foram desdobradas em finas lâminas e posteriormente lixadas até atingir 2mm de espessura, depois disso foram confeccionadas em amostras de 30 x 15 x 2 mm de dimensão. Essas foram novamente lixadas com lixas 00 até a superfície apresentar o mínimo de rugosidade.

3.1. Ozonólise

3.1.1. Preparação dos corpos-de-prova:

Para que as amostras ficassem nas condições necessárias para a realização dos testes, as mesmas foram transformadas em peças de aproximadamente 30mm x 15mm, com espessura de 2mm e lixadas até obtenção de uma superfície lisa e bem acabada.



Figura 6. Corpos-de-prova prontos para a realização dos testes de ozonólise.

3.1.2. Reação:

A reação foi realizada em reator vertical cilíndrico de aço inox. Nesse reator a alimentação do sistema ocorreu através da adição de água e material reacional por bombeamento com o reator sem o êmbolo e com fluxo contínuo de água e de gás, sendo o ozônio introduzido na base da coluna através de um difusor poroso. A direção do fluxo do gás foi ascendente. As concentrações de ozônio em diferentes fases do processo foram determinadas através de titulações. A seção transversal dos corpos-de-prova foi selada com silicone para evitar reações internas, pois o silicone é inerte ao ozônio. Foram determinadas as cinéticas de reação, numa combinação que envolveu, a temperatura, concentração de ozônio, tempo de reação e pH ácido (adicionando-se ácido acético) e básico (adicionando-se hidróxido de sódio).

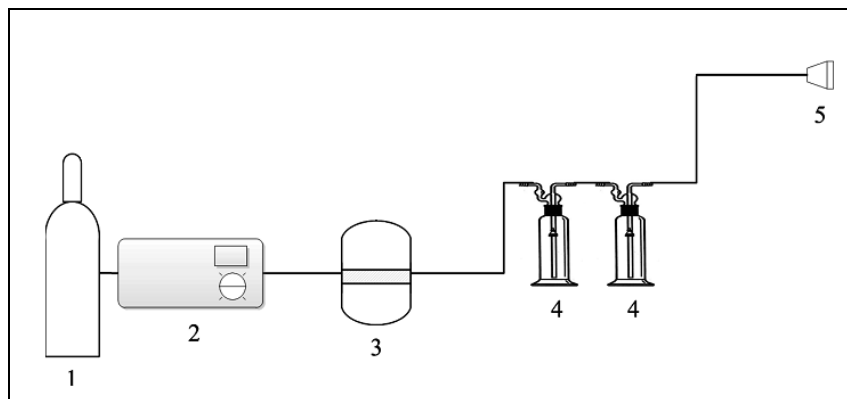


Figura 7. Esquema ozonólise. (1) Balão de oxigênio; (2) Ozonizador; (3) Reator; (4) Lavador de gases (solução de iodeto utilizada para neutralizar o ozônio que escapa do reator); (5) Exaustão de gases resultantes da reação (Adaptado de BULE et al. 2013).

3.1.3. Determinação do tempo de ozonólise:

Para definir o tempo necessário de reação, de ozonização vários testes foram adotadas. Todos esses testes foram realizados com um fluxo de ozônio de 420 mg/h, com sistema automatizado através de comando eletrônico por um laptop. O sistema de automatização eletrônica foi desenvolvido em parceria com o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado do Rio de Janeiro, Campus de Paracambi.

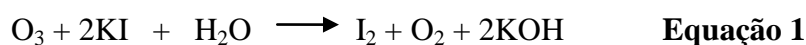


Figura 8. Reator de ozonólise, em aço inoxidável (a), e em vidro borossilicato (b).

3.1.4. Reação de ozonólise

No reator foi introduzido o ozônio produzido pelo ozonizador da marca ClearWater, modelo PRO 400 (Figura 9). O ozônio em excesso foi eliminado em uma solução de KI durante todo o processo de ozonólise (Eq. 1). A produção de ozônio foi calculada conforme American Water Works Association (1985). Este método consiste em uma série de cálculos baseados em iodometria, isto é, quantificação indireta de iodo presente em uma solução.

Adiciona-se na coluna de ozonização um volume de 500 ml de solução de iodeto de potássio 2% (KI) o ozônio tem a capacidade de liberar o iodo, onde:



No processo de ozonização a solução de KI, rapidamente, torna-se alcalina. Após a ozonização, a solução de KI ozonizada é acidificada com ácido sulfúrico 1N. Através da acidificação, o iodo é liberado. O iodo liberado foi titulado com solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) usando solução de amido como indicador. Na coluna lavadora de gases contendo 500 ml de solução de KI 2% (KI) o ozônio foi borbulhado por 5 minutos. Logo após, foram coletados 200 ml de solução de KI ozonizada da coluna de ozonização, fixando-os com 4 ml de solução de ácido sulfúrico 1N; Após fixação, titulou-se a amostra da coluna de ozonização com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,0243N, até que ocorresse mudança de coloração para amarelo-palha; A partir daí, adicionou-se 2ml de solução de amido na amostra da coluna de ozonização, tornando a amostra azulada. A mudança de coloração foi o indicativo que houve iodo reduzido na solução. Adicionou-se $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,0243N até que a cor azulada

desaparecesse por completo, tornando a solução transparente. Tomou-se o volume total de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,0243N gasto.

Obtendo-se todos estes dados, foi realizado o cálculo para obtenção da produtividade do ozonizador. A fórmula utilizada foi:

$$P_{\text{Coluna}} = \frac{N_t \times \Delta V_t \times V_{\text{KI}} \times 24000 \times 60}{V_{\text{amostra}} \times t \times 1000}$$

Equação 2

Onde:

P_{coluna} = produção de ozônio dentro da coluna de ozonização, (g O₃/h);

N_t = normalidade do tiosulfato de sódio, (0,0243);

$\Delta V_t = v_f - v_b$

v_f = volume de tiosulfato consumido na titulação da amostra (ml);

v_b = volume de tiosulfato consumido na titulação do branco (ml);

V_{KI} = volume da solução de iodeto de potássio 2% (KI) ozonizada, (500 ml);

V_{amostra} = volume da amostra coletada para a titulação, (200 mL);

t = tempo de aplicação do ozônio na coluna de ozonização, (5 minutos);

24000, 60, 1000 = fatores de conversão para obtenção da produção em g/h.



Figura 9. Ozonizador utilizado no experimento.

Figura 10. Amostras utilizadas para a realização dos testes: **(A)** Testemunhas; **(B)** 1h em pH neutro; **(C)** 2h em pH neutro; **(D)** 3h em pH neutro; **(E)** 6h em pH neutro; **(F)** 6h em pH ácido; **(G)** 1h em pH ácido; **(H)** 6h em pH básico.

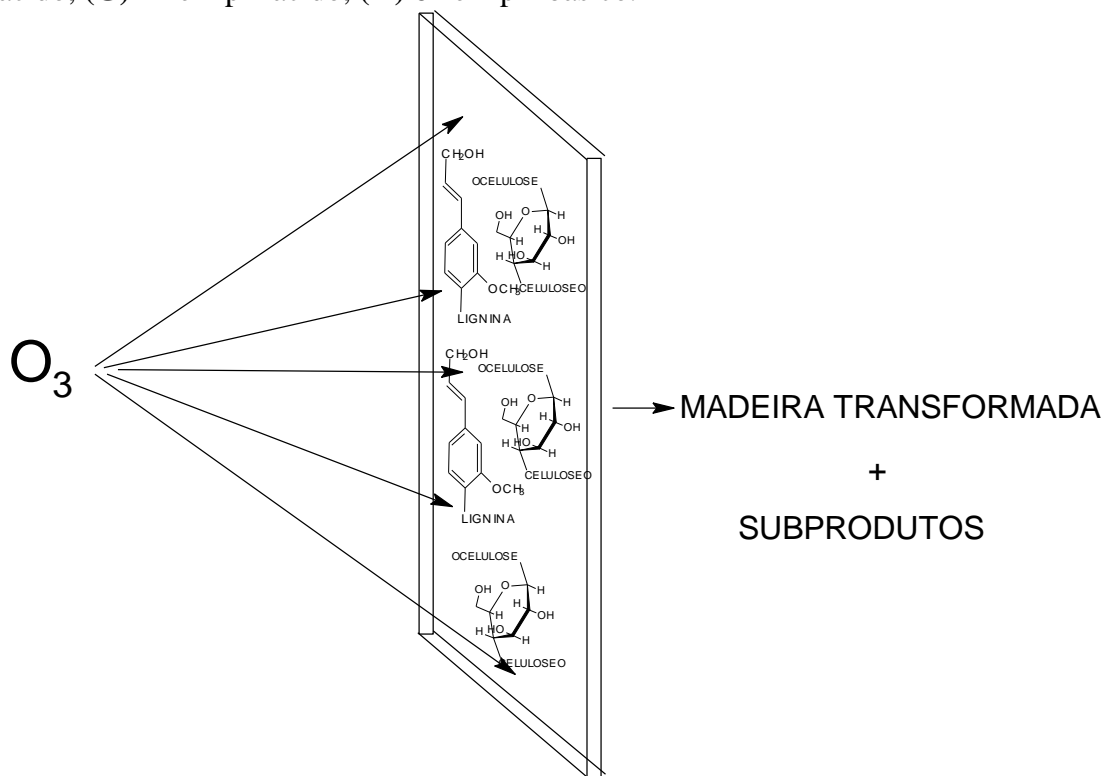


Figura 11. Atuação do ozônio na estrutura química da madeira.

3.2. Determinação do teor de lignina:

O teor de lignina foi determinado pelo método de Klason conforme método modificado (EFFLAND, 1977).

3.3. Determinação do Teor de Holocelulose

O teor de holocelulose foi determinado pelo método da cloração com clorito de sódio (80 %) e ácido acético glacial (ABREU et al., 2006)

3.4. Teste de cor

Foram realizados testes de cor, utilizando-se um espectrofotômetro CM 2600d da Konica Minolta, que faz as medições no espaço CIE-L*a*b, através do contato direto entre a superfície da amostra e a área de visão do aparelho, com diâmetro de abertura de 3 mm (SAV), com o iluminante D65 e ângulo de observador de 10°. Antes das medições, as superfícies das amostras foram lixadas com uma sequência de lixas de granulometria de 120 e 220. As análises foram realizadas com

amostras antes e após os tratamentos. Foram utilizados 5 amostragens para cada experimento num total de 45.



Figura 12. Espectrofotômetro portátil CM 2600d da Konica Minolta

3.5. Determinação do Ângulo de Contato Água-Madeira

Para a caracterização da propriedade física de molhabilidade das madeiras deterioradas, empregou-se goniômetro FTA 200 (figura 13), equipado com sistema de vídeo e software para análise de imagem. Por meio do goniômetro realizou-se a medição do ângulo de contato interno em que uma gota de água destilada, foi depositada na superfície da madeira sendo tomada uma medida inicial e outra final de maneira a se obter a variação do ângulo de contato. Sendo que, pode-se estimar que, quanto maior a diminuição do ângulo, maior é a absorção de água pela madeira.



Figura 13. Goniômetro

3.6. Pirólise – CG/EM

A pirólise – CG/EM das amostras estudadas foi feita utilizando um Pirolisador de pulso por filamento (Pyroprob 2000 CDS Analytical Inc) acoplado a um sistema CG-EM . O CG/EM consiste de um cromatógrafo gasoso da Varian (CP 3800) acoplado com um espectrômetro de massa da Varian Saturn 2200 (MS/MS, 330 – 650 uma) (figura 14). Para a pirólise, 0,5 mg de amostras de madeira da superfície oxidada foram secas durante 30 segundos à 100°C. A temperatura da linha de transferência do pirolisador e o injetor do GC foram ambas de 250°C. As amostras foram pirolisadas de acordo com o seguinte programa: a temperatura da linha de transferência do pirolisador foi mantida durante 10 s, depois, a uma taxa de 20°C/ms, a temperatura foi aumentada até 550°C e mantida durante 10 segundos. Hélio foi utilizado como o gás vetor. A coluna capilar utilizada foi uma VF-5 ms. O programa da temperatura do forno foi 45°C por 1 minuto e depois um aumento a uma taxa de 5°C/min até a temperatura final de 250°C e mantida por 5 minutos. O espectrômetro de massa foi operado no modo impacto de elétrons (EI, 70 eV, m/z = 35-400), o tempo de análise foi de 1 segundo por ponto. Três repetições foram utilizadas para cada tratamento. Cada pico do cromatograma foi identificado com o NIST Mass Spectral Library e por comparação com os dados disponíveis na literatura (MEIER & FAIX, 1992; SUN, 2010). A relativa porcentagem de área de cada componente serviu para calcular a razão entre lignina guaiacil e lignina siringil (G/S) para as amostras de madeira utilizadas. O cálculo da razão G/S envolveu a identificação dos produtos pirolíticos derivados da unidade siringila e guaiacila, e quantificação da área de seus picos para estabelecer a razão. Esse cálculo baseou-se na razão entre as somas das áreas dos picos dos derivados pirolíticos da unidades guaiacila (verde) e siringila (azul), conforme descrito na tabela 9.

Para o cálculo da razão L/C (Lignina/Carboidrato) foram somadas as áreas dos picos dos piogramas, correspondentes aos produtos pirolíticos da degradação dos carboidratos, inclusive hemicelulose e celulose (amarelo) e a soma das áreas dos picos correspondentes à lignina (verde/azul).

Foram considerados para a análise composicional da madeira, os picos, os tempos de retenção e a massa molecular correspondente a cada pico.



Figura 14. Conjunto Pirólise – CG/EM

Do mesmo modo foram identificados os produtos derivados da lignina e dos carboidratos da madeira, e quantificadas as áreas dos picos, para que fosse feita a razão lignina/carboidrato.

3.7. XPS

A principal razão para a utilização das análises no XPS é a obtenção de informações sobre o ambiente químico e as concentrações atômicas presentes nas amostras. O software CasaXPS foi utilizado para a subtração do background (Shirley-type), integração de picos, ajuste e análises químicas quantitativas. Todas as energias de ligação foram relacionadas ao pico C 1s (C-C) a 285 eV. A resolução para a mensuração das energias de ligação é em torno de 0,2 eV.

- 1 = amostra testemunha
- 2 = amostra tratada – 6h em pH neutro
- 3 = amostra tratada – 1h em pH neutro
- 4 = amostra tratada – 3h em pH neutro

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização química do material de estudo:

Foi procedida a caracterização química estrutural da madeira, utilizando como amostra o pó (granulometria) da madeira homogeneizado. O resultado mostrou que a madeira testemunha detém 23,71% de lignina e 76,29% de holocelulose (tabela 3), entretanto as análises posteriores ocorreram com material sólido sem pré-extração. A presença de extrativos não foi quantificada, por considerar de pouca relevância no processo de ozonólise, e por não participar da composição estrutural da parede celular.

Tabela 3. Caracterização química estrutural da madeira de *C. citriodora*.

HOLOCELULOSE	LIGNINA
76,29%	23,71%

Esses valores são bem próximos dos encontrados na literatura para essa espécie.

4.2. Cor

A coordenada colorimétrica que melhor avalia as transformações ocorridas é a coordenada L*, visto que se quer avaliar o escurecimento ou branqueamento das amostras. Como pode ser visto na figura 15 o pH mais eficiente para escurecer a madeira em relação ao seu estado original (testemunha) foi o ácido, resultado que confirma a mudança que ocorreu na aparência da madeira. Conforme se esperava, devido ao efeito da oxidação em meio ácido, notou-se que os tratamentos de básico para ácido promoveram o escurecimento da madeira, caracterizando o efeito da ozonólise sobre o aspecto diferenciado do envelhecimento aparente das amostras

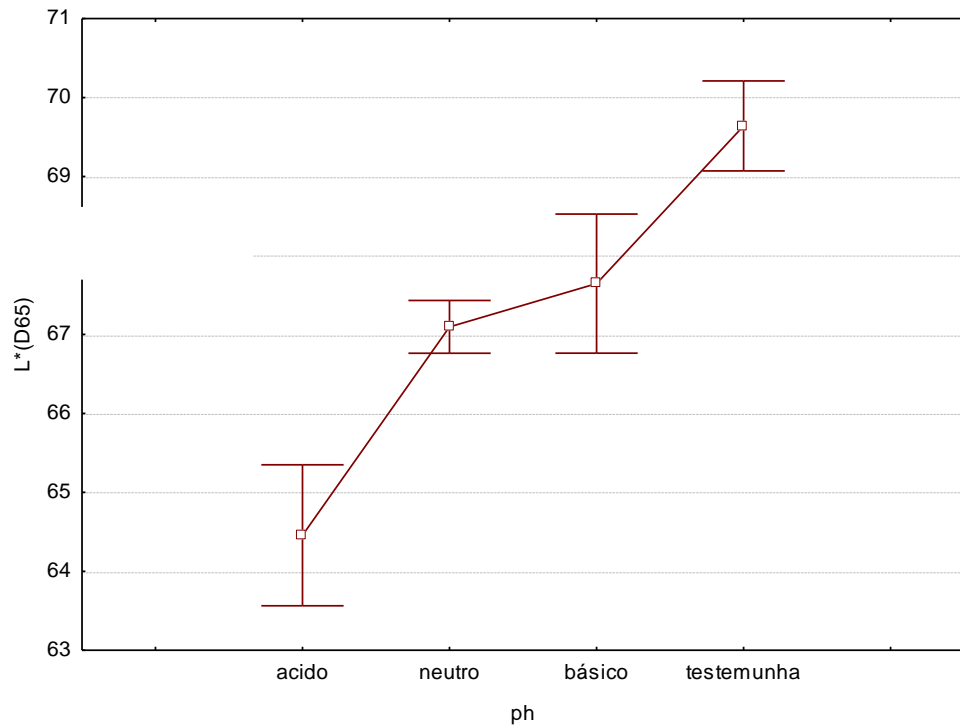


Figura 15. Efeito do pH na coordenada L* da cor da madeira.

A comparação em relação ao tempo mostrou que em 1, 2, 3 e 6 horas as madeiras escureceram em relação à testemunha, e entre as amostras tratadas observou-se uma tendência ao clareamento conforme ao aumento do tempo de reação figura 16.

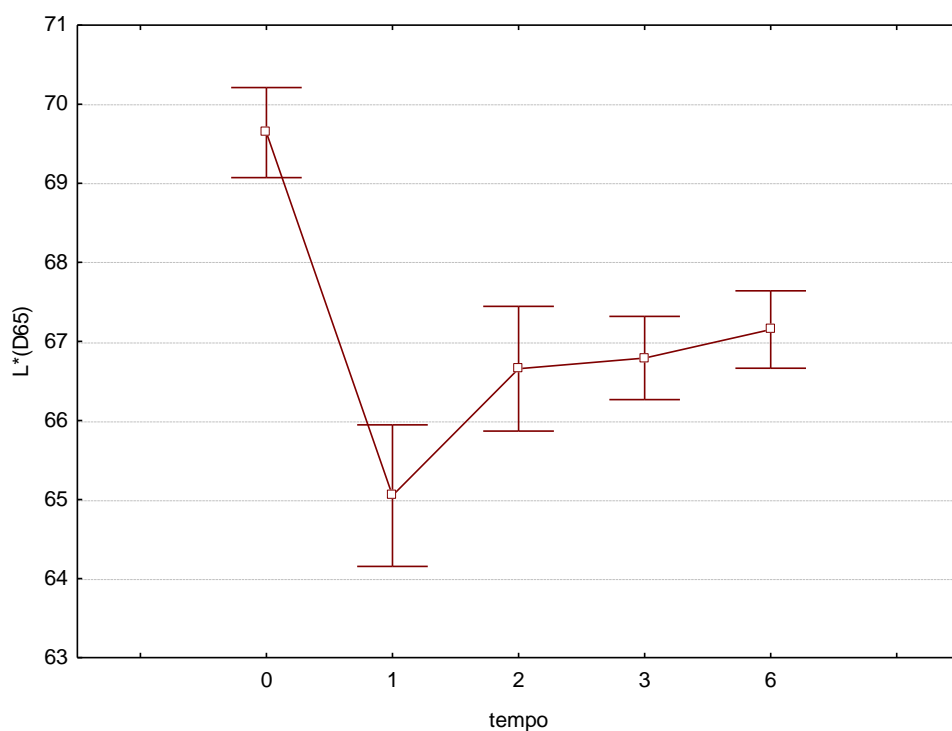


Figura 16. Efeito do tempo de reação na coordenada L* da cor da madeira.

4.3. Ângulo de Contato Água-Madeira

O ângulo de contato teve queda, conforme o aumento do pH (**figura 17**), sendo o tratamento ácido o único que aumentou do ângulo de contato em relação a testemunha. O que mostra que o tratamento ácido além de modificar esteticamente a madeira, também é capaz de produzir maior hidrofobicidade na madeira, provavelmente devido à perda de hemiceluloses e parte da cadeia amorfa da celulose, que também reagem em certo grau com o ozônio.

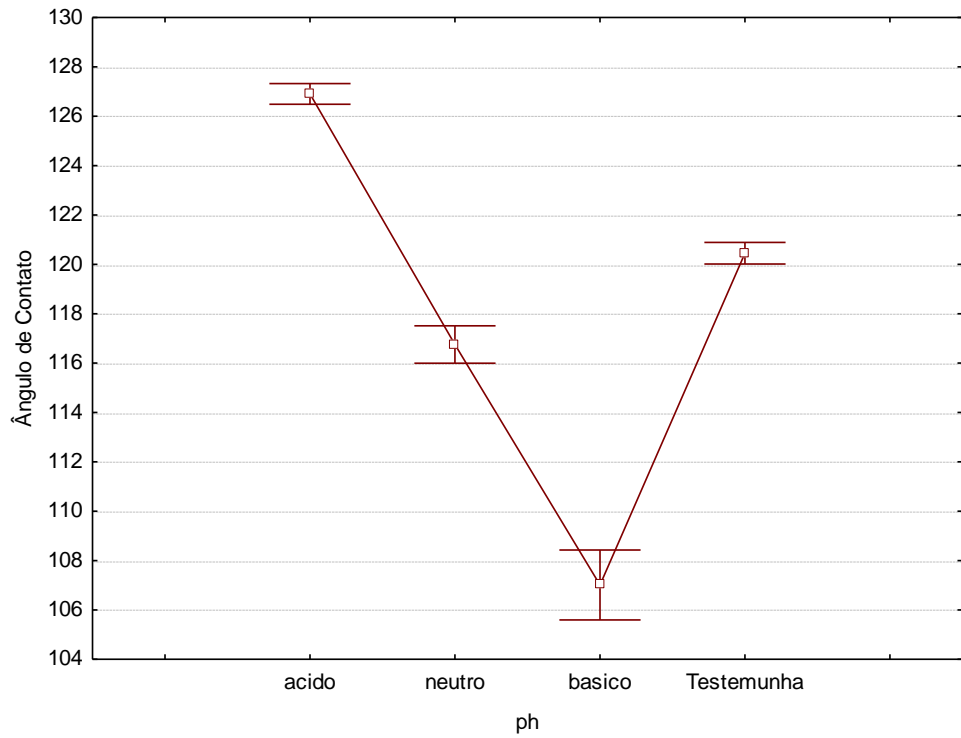


Figura 17. Efeito do pH na ângulo de contato água-madeira.

4.4. Espectroscopia fotoeletrônica de Raio-X (XPS)

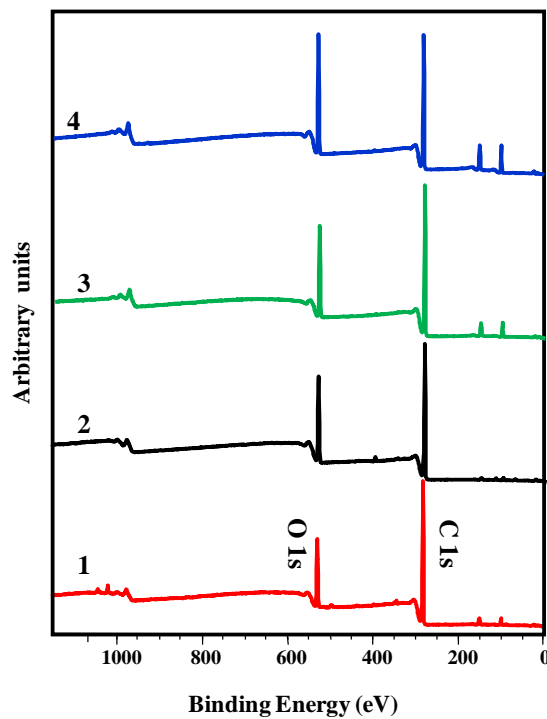


Figura 18. Espectros XPS das amostras analisadas.

O estudo destes espectros XPS revelou que o C (carbono) e o O (oxigênio) são as espécies predominantes (como o esperado para amostras de madeira) e eles ocorrem em 285 eV e 533 eV, respectivamente. O alto conteúdo de carbono nas amostras de madeira pode ser um indício da presença de lignina e extrativos na superfície da madeira. Cada amostra contém traços de algumas impurezas (Si, Ca, Zn, Al, S) – (ver o espectro original – fig. 19, 20), possivelmente aparecendo devido à contaminação durante a preparação das amostras.

Na tabela 4 encontram-se a lista da composição atômica experimental determinada pela análise dos espectros XPS e a razão oxigênio / carbono (O/C) calculada para todas as amostras analisadas. O erro nessas determinações da ordem de 1%.

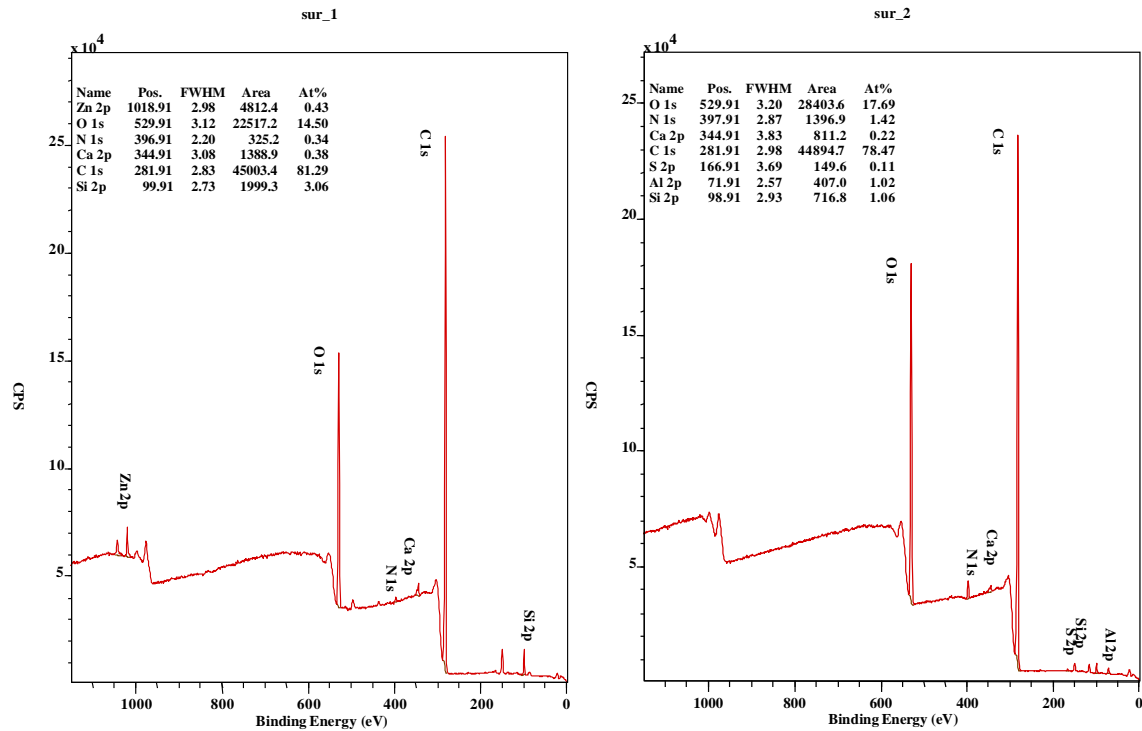


Figura 19. Espectro XPS das amostras (1) esquerda e (2) direita.

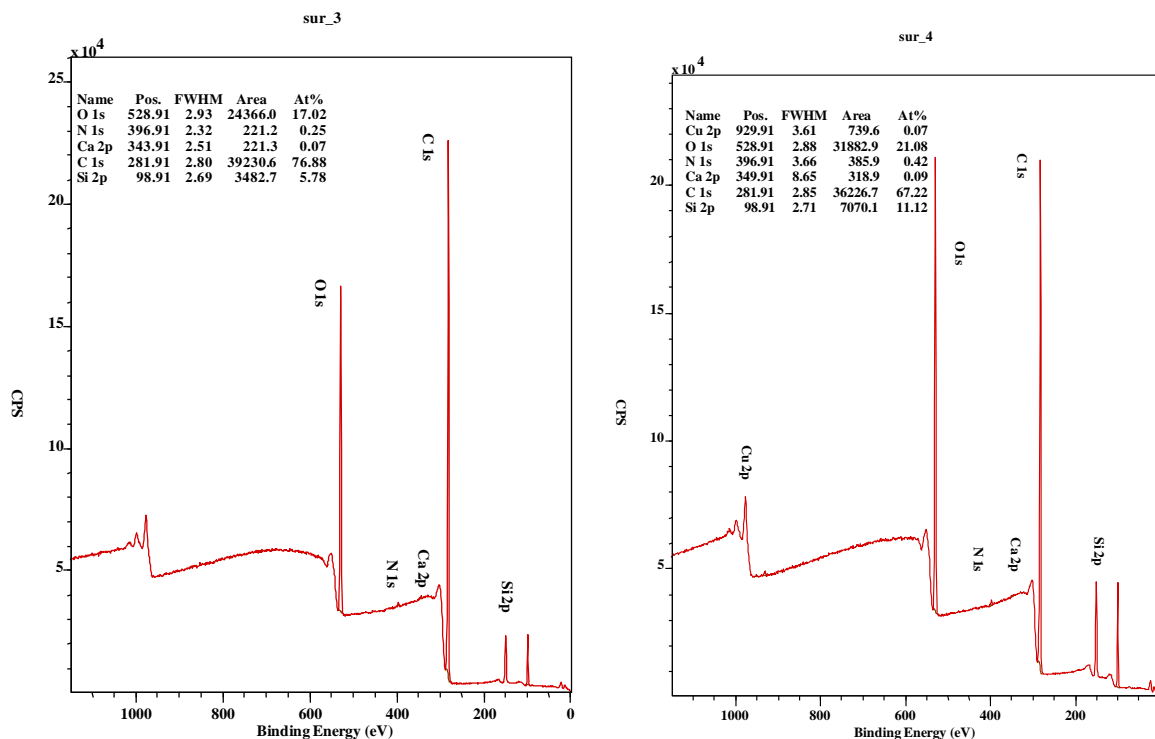


Figura 20. Espectros XPS das amostras (3) esquerda e (4) direita.

Tabela 4. Composição atômica experimental (%) e razão O/C obtidas por análise XPS para todas a amostras estudadas

Amostra	% C	% O	Impurezas	O/C
1	81,29	14,50	4,21	0,18
2	78,47	17,69	3,83	0,23
3	76,88	17,02	6,1	0,22
4	67,22	21,08	11,7	0,31

A análise dos dados apresentados na Tabela 4 mostra algum decréscimo na percentagem de átomos de carbono e ao mesmo tempo certo aumento na percentagem de átomos de oxigênio para cada amostra tratada (2, 3 e 4) em comparação com a amostra testemunha (1). As mais consideráveis mudanças são observadas para a amostra 4 e esta variação é surpreendente porque normalmente as mudanças mais drásticas são esperadas para a amostra tratada por um tempo maior (amostra 2). Usando as áreas totais dos picos C e O e as respectivas seções transversais das fotoemissões, pode-se calcular uma determinação quantitativa da razão O/C. A razões O/C pode ser estimada da razão e abundância individuais de cada componente. De acordo com estes métodos, as relações O/C encontradas são: 0.18, 0.23, 0.22, 0.31, para as amostras 1, 2, 3 e 4, respectivamente (Tabela 4). Esses valores indicam que a razão O/C:

- aumenta depois de 1h de tratamento,
- aumenta significativamente depois de 3h de tratamento (o maior valor)
- diminui depois de 6h de tratamento (fica quase constante em comparação com o tratamento de 1h).

O aumento de razão O/C após o tratamento com ozônio se deve, provavelmente, às reações de oxidação e hidrólise, que ocorrem nos componentes da madeira e também à remoção parcial de extrativos ricos em carbono, como ácidos graxos, terpenos e compostos fenólicos ou à remoção parcial da lignina. Varredura em alta resolução dos espectros XPS dos níveis C 1s e O 1s também estão presentes com a sua deconvolução em quatro (C) e dois componentes (O), respectivamente – Figuras 21 e 22.

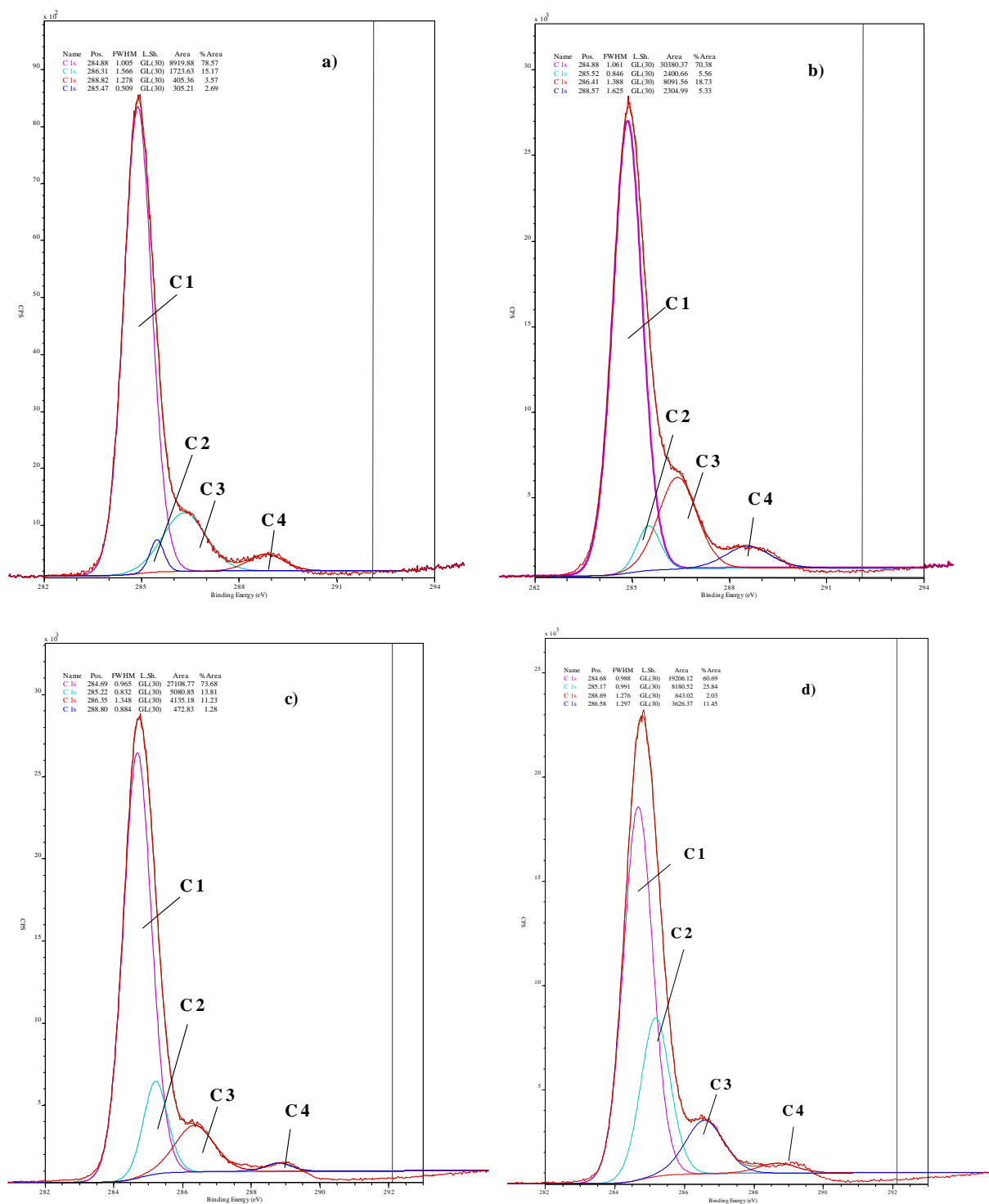


Figura 21. Picos C 1s da superfície das amostras 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d)

De acordo com a maioria dos dados da literatura, a atribuição de picos C 1s deconvoluídos para materiais lignocelulósicos, que correspondem a quatro tipos de átomos carbono (NZOKOU & KAMDEM, 2005; BARRY & ZORAN, 1990; LIU et al., 1998; KAMDEM et al., 2001) está bem estabelecida. Estes correspondem a um átomo de carbono ligado a apenas outros átomos de carbono e/ou átomos de hidrogênio. Está estabelecido que este componente provém principalmente da lignina e de extrativos (KAMDEM et al., 1991). O componente C2 deriva de uma ligação do carbono com um único átomo de oxigênio não carbonílico, o qual parece ser principalmente derivado da celulose (KAMDEM et al., 1991). O pico C3 representa um átomo de carbono ligado a um oxigênio de uma carbonila ou a dois átomos de oxigênio não carbonílicos. O C4 representa um carbono ligado a um oxigênio carbonílico e um oxigênio não carbonílico.

Os picos C 1s foram decompostos para todas as amostras em 4 componentes, C1, C2, C3 e C4 (fig. 21a-d e tabela 5) com diversas áreas indicando mudanças na estrutura após o tratamento com ozônio. A atribuição dos picos decompostos do carbono e oxigênio está apresentado na tabela 5, e a energia de ligação, intensidade e área para picos de carbono decompostos para todas as amostras estão apresentados na tabela 6.

Tabela 5. Atribuição dos componentes dos picos de carbono e oxigênio, C 1s e O 1s para amostras de madeira

Grupo	Símbolo	Ligações entre átomo de carbono e/ou oxigênio
Carbono		
I	C ₁	C-C e/ou C-H (lignina e extrativos)
II	C ₂	C-O (celulose)
III	C ₃	C=O e/ou O-C-O
IV	C ₄	O-C=O
Oxigênio		
I	O ₁	O-C=O (lignina e extrativos)
II	O ₂	O-C

A intensidade do pico C1 (de extrativos e lignina) diminuiu a partir da amostra testemunha (1) para todas as amostras tratadas, a partir de 78,6 % para 70,4 %, 73,7 %, e 60,6 % (tabela 6).

Tabela 6. Energia de ligação, intensidade e área de picos C 1s para amostras de madeira

Tipo de carbono	Energia de ligação (eV)	Intensidade (CPS)	Área (%)
Amostra 1 (Testemunha)			
C ₁	284.88	8919.88	78.57
C ₂	285.47	305.21	2.69
C ₃	286.31	1723.63	15.17
C ₄	288.82	655.21	3.57
C _{ox} /C _{unox}			0.27
Amostra 2 (6 horas)			
C ₁	284.88	30380.37	70.38
C ₂	285.52	2400.66	5.56
C ₃	286.41	8091.56	18.73
C ₄	288.57	2304.99	5.33
C _{ox} /C _{unox}			0.42

Amostra 3 (1 hora)			
C₁	284.69	27108.77	73.68
C₂	285.22	5080.85	13.81
C₃	284.46	4135.18	11.23
C₄	285.56	472.83	1.28
C_{ox}/C_{unox}			0.36
Amostra 4 (3 horas)			
C₁	284.68	19296.12	60.69
C₂	285.17	8180.52	25.84
C₃	286.58	3626.37	11.45
C₄	288.69	643.02	2.03
C_{ox}/C_{unox}			0.65

A intensidade dos picos C2 aumenta drasticamente de 2.69% em relação à testemunha para 5.56%, 13.81% e 25.84% para as amostras 2, 3 e 4, respectivamente. A contribuição C1 diminui enquanto a contribuição C2 aumenta para todas as amostras tratadas, indicando que o conteúdo de grupos hidroxílicos se torna mais importantes depois do tratamento com ozônio. Essa modificação pode ser atribuída a um aumento dos grupos C–O na superfície dos carboidratos e da lignina por reações de oxidação e hidrólise que acontecem durante a ozonólise.

O pico C3, atribuído à celulose, especialmente aos grupos C=O, aumentam para a amostra 2 (18,73%) e diminui para a amostra 3 (11,23%) e para a amostra 4 (11,45%), confirmando a ocorrência de reações de oxidação na superfície do componente celulose para a amostra 2 e depois ocorre a remoção dos produtos da oxidação. Isto significa que reações de oxidação e hidrólise ocorrem em todos os componentes da madeira, mas com diferentes taxas de reação para hemiceluloses, celulose e lignina. As hemiceluloses e a celulose amorfa são mais propensas a sofrer essas reações, enquanto que a taxa da celulose cristalina diminui mais lentamente do que nas regiões amorfas, e conseqüentemente, pode se observar que a lignina não reage tão facilmente nas condições empregadas durante as reações.

Uma razão entre carbono oxigenado e não oxigenado (C_{ox}/C_{unox}) foi calculada usando a seguinte equação:

$$C_{ox} / C_{unox} = \frac{C_{oxygenated}}{C_{unoxxygenated}} = \frac{C_2 + C_3 + C_4}{C_1}$$

e foram obtidos os valores listados na tabela 6.

Este aumento no total de ligações de carbono oxigenado, C_{ox}/C_{unox} , sugere que houve oxidação na superfície por meio da ozonólise.

Espectros O 1s

As varreduras de alta resolução dos espectros XPS dos níveis O 1s com suas respectivas decomposições em dois componentes na Fig. 22 e a variação da área correspondente é dada na tabela 7.

Recentemente foi sugerido que a energia de ligação (EL) do O 1s envolvido no grupo funcional C=O estaria localizado em torno de 531.4 – 532.3 eV, enquanto que a impressão digital do grupo C-O-C apareceria em 533.0 – 534.0 eV. A atribuição dos picos de O 1s para amostras de madeira foi previamente discutida por diversas pesquisas (BARRY & ZORAN, 1990; KAMDEM et al., 1991; LIU et al., 1998; KAMDEM et al., 2001; NZOKOU & KAMDEM, 2005).

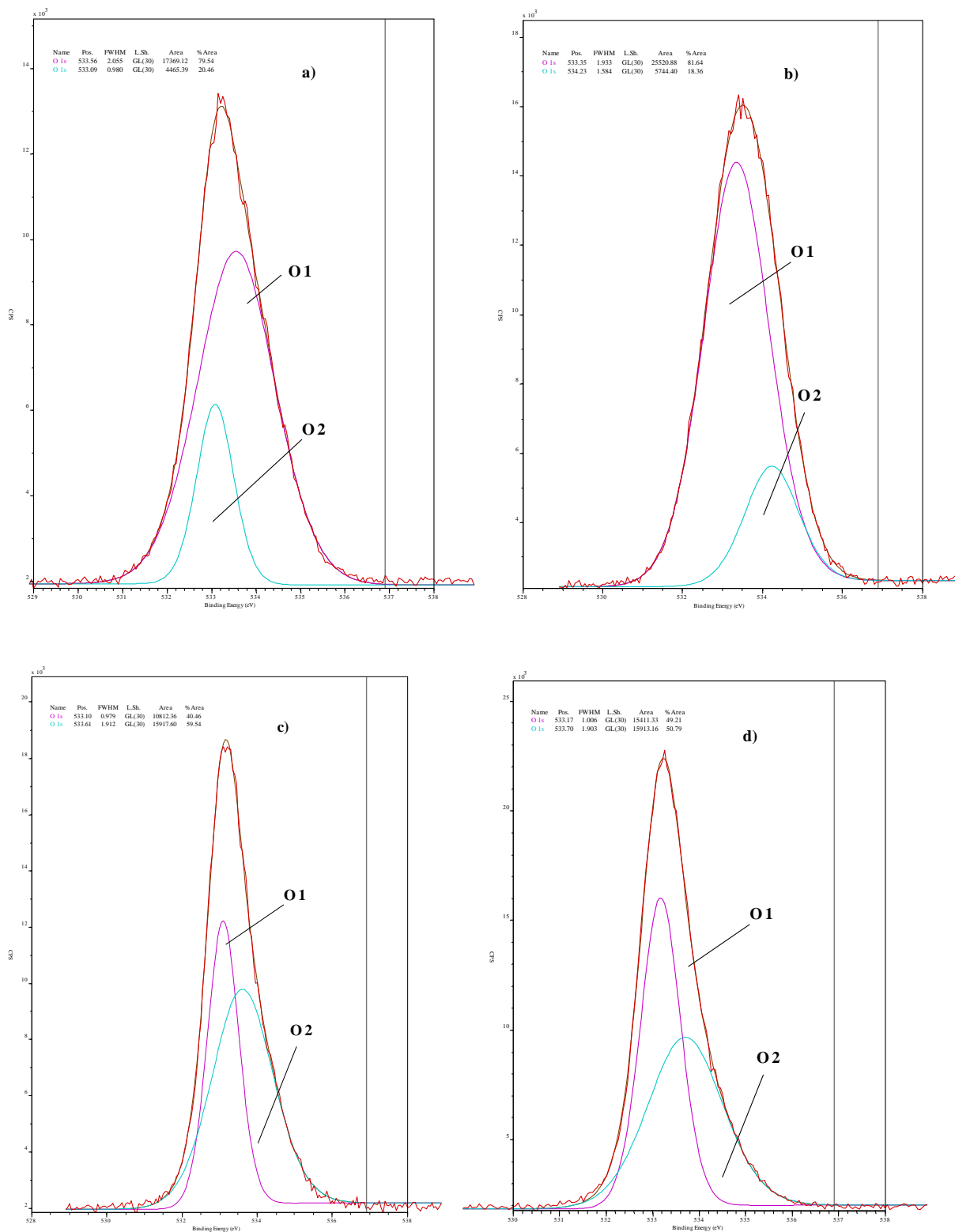


Figura 22. Picos O 1s das amostras 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d)

Tabela 7. Energia de ligação, intensidade e área de picos O 1s para amostras de madeira

Tipo de oxigênio	Energia de ligação (eV)	Intensidade (CPS)	Área (%)
Amostra 1 (testemunha)			
O ₁	533.56	17369.12	79.54
O ₂	533.09	4465.39	20.46
O ₁ /O ₂			3.89
Amostra 2 (6 horas)			
O ₁	533.35	25520.88	81.64
O ₂	534.23	5744.40	18.36
O ₁ /O ₂			4.45
Amostra 3 (1 hora)			
O ₁	533.10	10812.36	40.46
O ₂	533.61	15917.60	59.54
O ₁ /O ₂			0.68
Amostra 4 (3 horas)			
O ₁	533.17	15411.33	49.21
O ₂	533.70	15913.16	50.79
O ₁ /O ₂			0.97

O pico O₁ é originado de um átomo de oxigênio ligado a um átomo de carbono por uma ligação dupla e o pico O₂ com maior energia de ligação representa um átomo de oxigênio ligado por uma ligação simples a um átomo de carbono.

Um aumento dos picos O₂ para as amostras 3 e 4 foi observado enquanto O₁ exibe uma variação oposta. Podemos notar que esta variação está de acordo com os resultados obtidos por (BARRY & ZORAN, 1990) que mostram que a fração O₁ pode estar associada com a lignina e extrativos, sua eliminação ou modificação diminuindo a fração O₁ e aumentando a fração O₂.

4.1. Pirólise

As amostras de cada experimento realizado em diferentes pH (testemunha, neutro, básico-8h e ácido-4h) foram submetidas a pirólise-CG/EM em mesmas condições operacionais. Os pirogramas obtidos foram analisados segundo o índice de similaridade. Esse índice garante a reprodutibilidade experimental podendo chegar ao máximo de 95%, sendo considerado que quanto maior a proximidade de 95% a reprodutibilidade é considerada 100%, entretanto valores inferiores são aceitos tendo em vista que as amostras estudadas foram retiradas de um material anisotrópico de regiões próximas. Neste caso, consideramos que os valores obtidos segundo a tabela 8 atende nossas expectativas. Nesse contexto, em decorrência desses fatos e baseado no bom índice de similaridade calculado pela equação abaixo (LIN & DENCE, 1992), apenas uma amostra de cada tratamento e respectivo pirograma foi escolhido ao acaso. Uma série de artigos mostram as substâncias que são formadas após pirólise por CG/EM inclusive de *Eucalyptus* (LIMA et al., 2008; BARBOSA et al., 2008; GONZÁLEZ-VILA et al. 1999; RENCORET et al., 2011; RENCORET, 2007; DEL RÍO et al., 2001).

$$\text{Índice de Similaridade (SI)} [\%] = 100 - \frac{\sum_{n=1}^k (RRT_n^a \times Ar_n^a - RRT_n^b \times Ar_n^b)}{\sum_{n=1}^k (RRT_n^a \times Ar_n^a) + \sum_{n=1}^k (RRT_n^b \times Ar_n^b)} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

Ar_n^a = Área normalizada do enésimo pico no pirograma a,

Ar_n^b = Área normalizada do enésimo pico no pirograma b,

RRT_n^a = tempo de retenção relativo do enésimo pico do cromatograma a,

RRT_n^b = tempo de retenção relativo do enésimo pico do cromatograma b.

Tabela 8. Índice de similaridade dos tratamentos.

Índice de similaridade dos tratamentos (%)						
Repetições	Testemunha	1h neutro	6h neutro	6h básico	1h ácido	6h ácido
1	93,9	76,7	79,2	85,0	87,7	89,3
2	77,1	94,9	95,7	96,8	85,0	66,5
3	83,9	72,8	74,4	81,6	83,6	76,8

4.1.1. Tratamento neutro

Foram registrados os pirogramas das amostras testemunha, dos experimento neutro, básico e ácido. Cada sinal dos pirogramas que corresponde a uma substância da madeira transformada ou não durante a pirólise foi respectivamente registrada sua massa (m/z). As substâncias identificadas foram disponíveis de uma biblioteca específica para pirólise e respectivo tempo de retenção (tabela 9). Foi usada a área de cada pico e seu respectivo tempo de retenção para observar a sua ocorrência nas madeiras.

Tabela 9. Relação dos sinais dos pirogramas e respectivas nomenclatura química e demais dados. Produtos da pirólise de ligninas H (cinza), G (verde), S (azul) e carboidratos (amarelo).

Picos	Substância	Testemunha		1h neutro		6h neutro		1h ácido		6h ácido		6h básico	
		Tempo de Retenção (min.)	Área	Tempo de Retenção (min.)	Área	Tempo de Retenção (min.)	Área	Tempo de Retenção (min.)	Área	Tempo de Retenção (min.)	Área	Tempo de Retenção (min.)	Área
1	Fenol	12,05	6,31E+04	12,49	88617	12,64	4,29E+04	12,54	29035	12,14	1,62E+05		
2	Álcool benzílico	13,96	8,61E+04	14,00	77779	13,98	8,14E+04	13,63	18787	13,91	2,64E+05		
3	4-metil fenol	14,59	1,19E+05	14,60	39871	14,62	1,01E+05	14,62	23957	14,55	3,55E+05		
4	Cresol	15,31	6,07E+04	14,97	25028	15,33	4,50E+04	15,37	10774	15,26	1,67E+05		
5	Guaiacol (2-metoxi fenol)	15,68	3,03E+05	15,71	83171	15,70	1,59E+05	15,73	59235	15,62	7,95E+05	15,35	1,41E+05
6	2,3-diidroxibenzaldeído											17,96	6,46E+04
7	4-metil guaiacol	18,92	5,17E+05	18,97	33816	18,97	5,40E+05	18,93	36163	18,88	1,36E+06	18,72	2,72E+05
8	Metoxibenzodiol	20,81	5,27E+04	20,92	35601	20,93	4,86E+04	20,93	17524	20,86	7,63E+05	20,72	1,43E+05
9	4-etil guaiacol	21,44	1,51E+05	21,45	40084	21,46	1,18E+05	21,46	19798	21,36	8,25E+05	21,26	1,18E+05
10	4-vinil guaiacol	22,48	8,28E+05	22,48	160677	22,51	4,22E+05	22,49	116085	22,41	3,28E+06	22,32	3,95E+05
11	Siringol (2.6-dimetoxi fenol)	23,47	8,66E+05	23,47	225218	23,50	4,63E+05	23,47	109894	23,40	2,58E+06	23,32	4,31E+05
12	eugenol (2-metoxi-3-(2-propenil))	23,61	1,36E+05	23,61	56354	23,63	9,15E+04	23,61	44355	23,53	4,12E+05	23,45	8,48E+04
13	dimetoxifenol									23,62	3,22E+05		
14	Fenol, 2 - metoxi - 3 - (2 - propenil) -									23,80	2,74E+05		
15	vanilina (3-hidroxi-4-metoxi benzaldeído)	24,81	2,43E+05	24,80	103221	24,84	1,40E+05	24,81	87860	24,74	7,94E+05	24,65	1,58E+05
16	isoeugenol Z (2-metoxi-4-(1-propenil) fenol)	24,99	1,19E+05	24,98	40933	25,01	5,55E+04	24,99	25316	24,91	3,27E+05	24,84	7,29E+04
17	1, 2, 4 - trimetoxibenzeno	25,95	6,21E+05	25,93	104807	25,98	4,20E+05	25,94	44635	25,88	2,60E+06	25,81	4,09E+05
18	isoeugenol E (2-metoxi-4-(1-propenil) fenol)	26,13	4,33E+05	26,11	230807	26,15	3,13E+05	26,11	183483	26,05	1,36E+06	25,98	2,97E+05
19	diidroeugenol	26,28	1,66E+05	26,26	55695	26,31	1,37E+05	26,26	43536	26,21	5,39E+05	26,13	1,21E+05
20	acetovanilona (1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) etanona)	27,02	1,53E+05	26,99	87569	27,04	7,06E+04	27,00	69721	26,94	4,98E+05	26,86	1,20E+05
21	Carboidratos	27,51	8,70E+05	27,75	1,55E+04			27,44	1,29E+04	27,42	1,21E+06	27,31	2,58E+05
22	Carboidratos	27,55	2,74E+05	27,84	7,77E+04	27,80	1,07E+06			27,45	2,80E+05	27,50	3,57E+05
23	Carboidratos	27,64	8,58E+05			27,98	6,73E+05	27,75	1,21E+04	27,69	2,57E+06		

Picos	Substância	Testemunha	1h neutro	6h neutro	1h ácido	6h ácido	6h básico						
		Tempo de Retenção (min.)	Área	Tempo de Retenção (min.)	Área	Tempo de Retenção (min.)	Área	Tempo de Retenção (min.)	Área	Tempo de Retenção (min.)	Área	Tempo de Retenção (min.)	Área
25	guaiacilacetona (1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona)	28,02	1,79E+05					27,99	47637	27,94	5,58E+05	27,87	9,99E+04
26	metileugenol									28,20	2,25E+05	28,14	2,92E+04
27	acetoveratrona (1-(3,4-dimetoxifenil)etanona)	28,89	2,06E+06	28,86	521315	28,92	1,55E+06	28,85	300726	28,82	5,55E+06	28,74	9,28E+05
28	4 - ((1E) - 3 - Hidroxi - 1 - propenil) - 2 - metoxifenol	29,15	2,68E+04	29,11	28288	29,17	2,23E+04	29,11	20677	29,06	1,58E+05	28,99	4,16E+04
29	.alpha. - Amino - 3' - hidroxi - 4' - metoxiacetofenona	29,43	4,95E+04					29,38	43605	29,33	2,08E+05	29,26	7,01E+04
30	4-alil siringol (2,6-dimetoxi-4-(2-propenil) fenol)	29,71	3,70E+05	29,66	208479	29,73	2,64E+05	29,66	137820	29,62	1,40E+06	29,54	3,12E+05
31	Álcool 3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzil	29,87	1,04E+05	29,82	49303	29,89	6,95E+04	29,82	32435	29,78	5,14E+05	29,71	6,92E+04
32	Fenilamine, N, 4, 5 - trimetil - 2 - nitro -							30,42	34287	30,38	4,70E+05	30,30	1,31E+05
33	Fenol, 2, 6 - dimetoxi - 4 - (2 - propenil) -	30,86	2,10E+05	30,81	172097	30,88	1,14E+05	30,81	113131	30,77	1,05E+06	30,70	2,63E+05
34	Siringaldeído (4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído)	31,11	6,56E+05	31,06	292067	31,13	5,33E+05	31,06	241961	31,03	2,07E+06	30,95	4,31E+05
35	Álcool coníferlico							31,34	59242	31,31	3,63E+05	31,23	7,76E+04
36	Fenol, 2, 6 - dimetoxi - 4 - (2 - propenil) -	32,05	1,85E+06	32,01	839178	32,08	1,57E+06	32,00	556005	31,96	6,06E+06	31,90	1,13E+06
37	acetosiringona (1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil) etanona)	32,70	2,11E+05	32,76	219313	32,72	1,31E+05	32,64	77655	32,60	8,93E+05	32,53	1,97E+05
38	coniferaldeído (4-hidroxi-3-methoxicinamaldeído)	32,82	1,55E+05	32,86	356425	32,84	1,08E+05	32,76	203432	32,73	7,29E+05	32,65	2,01E+05
39	Álcool coníferlico (4-(3-hidroxi-1-propenil)-2-metoxifenol)	32,91	1,07E+06					32,85	269495	32,83	2,15E+06	32,75	3,27E+05
40	desaspidinol	33,42	2,26E+05	33,36	217377	33,44	1,36E+05	33,36	162411	33,32	1,06E+06	33,25	2,35E+05
41	Ácido 3,5-dimetoxi-4-hidroxifenilacético	33,52	1,14E+05	33,46	13031	33,53	7,20E+04			33,42	2,79E+05	33,48	2,16E+04
42	Asarona							34,03	11843	33,98	1,74E+05	33,91	3,58E+04
43	Etanona, 1 - (4 - hidroxi - 3, 5 - dimetoxifenil) -	34,48	9,65E+04	34,54	46942	34,50	4,33E+04	34,42	71442	34,39	5,98E+05	34,31	1,26E+05
44	3, 5 - Dimetoxi - 4 - hidroxicinamaldeído	34,65	1,06E+05	34,67	25006	34,66	5,54E+04	34,54	61839	34,54	5,34E+05	34,47	1,19E+05
45	Ácido 3, 5 - dimetoxi - 4 - hidroxifenilacético							35,92	23929	35,90	1,81E+05	35,81	4,84E+04
46	Ácido 5, 6 - dimetoxialdeídico											36,29	1,01E+05
47	Ácido n - hexadecanóico	37,85	3,57E+05	37,77	528410	37,87	2,02E+05	37,77	438450	37,74	1,57E+06	37,66	4,63E+05
48	Ácido octadecanóico			41,06	830349								

Para fins de exemplificação, os pirogramas das amostras foram escolhidos aleatoriamente (Testemunha, 1 h neutro e 6 horas neutro) e revelaram diferenças significativas comparados com a testemunha. Muitas das substâncias modificadas pela ozonólise foram provavelmente solubilizadas no meio reacional, em decorrência desse fato, muitas delas não foram registradas nos pirogramas e outras não foram determinadas. Na Tabela 9 estão descritos dados dos pirogramas e respectivas áreas/tempo de retenção, relacionando os produtos da degradação pirolítica da lignina e dos carboidratos das amostras. Na figura 23 é possível observar que os sinais da testemunha não aparecem nos tratamentos 1h neutro e 6h neutro. Isso significa que ou as substâncias foram subtraídas após ozonólise e ficaram ausentes nos pirogramas das amostras tratadas ou suprimidos devido à relação de concentração nas sobreposições dos pirogramas. Os pirogramas foram analisados segundo as regiões correspondentes aos carboidratos, lignina e extrativos. Os sinais dos pirogramas equivalentes as unidade *p*-hidroxifenilpropano (H) de lignina, tiveram área insignificantes. A razão G/S (Guaiacila/Siringila), que corresponde a lignina foram respectivamente 0,82; 0,61 e 0,78 (figura 24). No tratamento de 1 h neutro houve degradação da unidade G e no tratamento 6h da unidade S. Não foi considerada a unidade H nessa discussão por não aparecer nos pirogramas, em decorrência da sua total ausência em folhosas. As amostras tratadas apresentaram sulcos após ozonólise, caracterizando ação sobre a parede celular principalmente sobre a lignina.

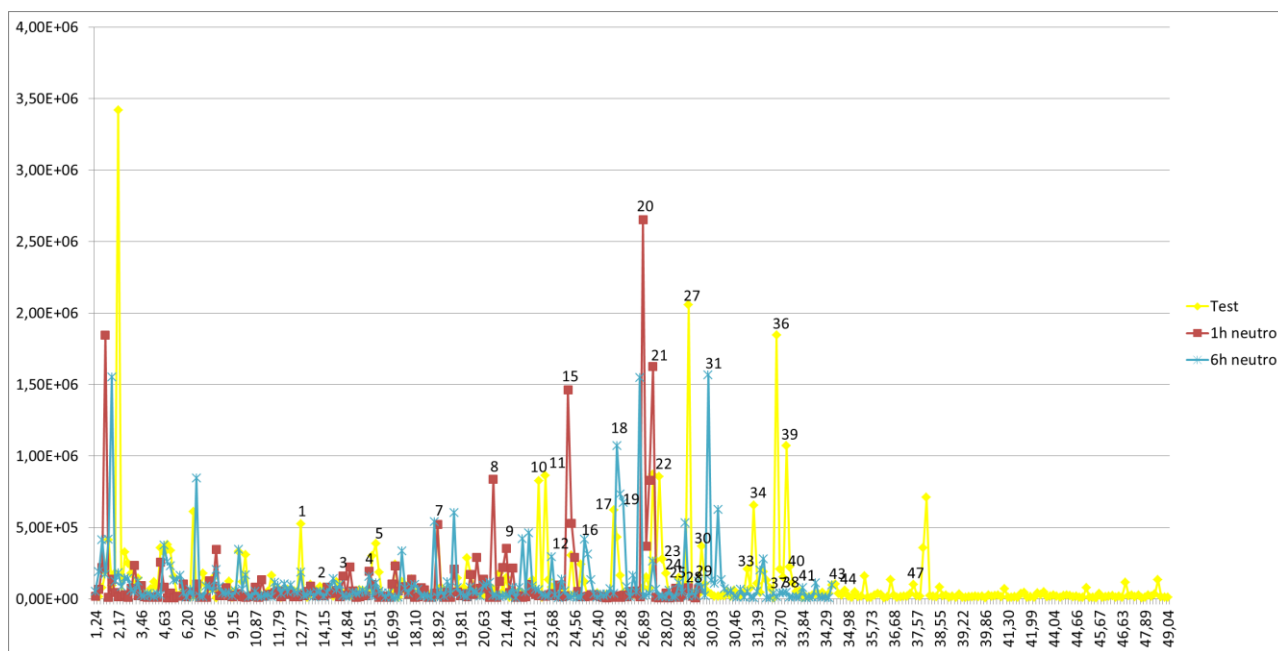


Figura 23. Pirogramas da pirólise das amostras controle, 1h neutro e 6h neutro.

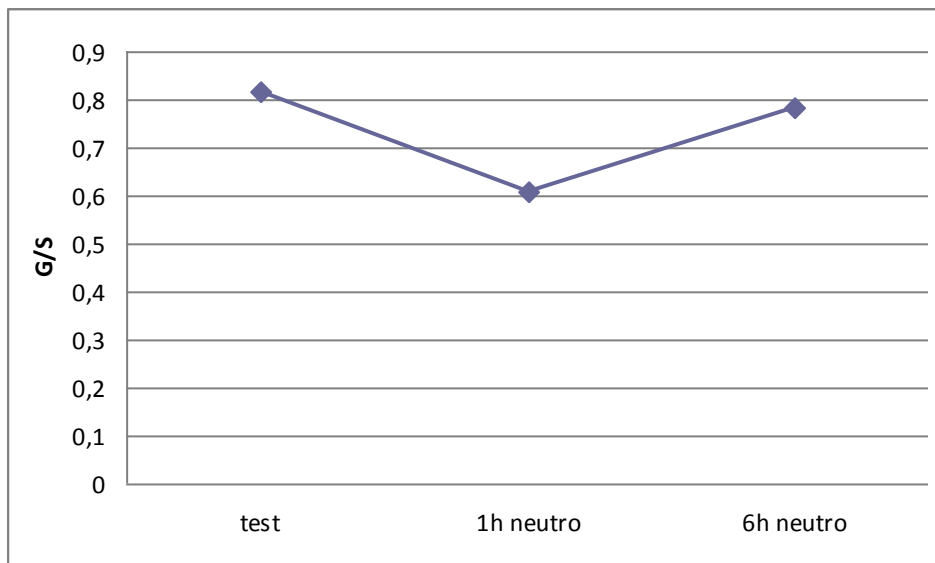


Figura 24. Comparação entre G/S e os tempos do experimento em condições neutras

4.1.2. Tratamento básico

No tratamento básico observou-se através dos pirogramas da testemunha e 6h básico diferenças que caracterizam a reação sobre a unidade guaiacila da lignina. O tratamento 1h foi descartado por não apresentar mudanças visíveis. A razão G/S mostrada na figura 26 representa muito bem a eficiência da ozonólise em 6h de tratamento, tendo em vista que em pH alto (básico) os sistemas fenólicos ficam bastante ionizados e isso pode ser visto claramente no pirograma onde o sinal com tempo de retenção de 30,6 representa a presença da substância fenol, 2, 6 - dimetoxi- 4 - (2 - propenil). Essa substância é derivada da unidade siringila e sobressai no tratamento de 6h básico. Isso significa que o tratamento básico, foi seletivo para lignina guaiacila talvez pelos mesmos motivos expostos na tabela 10.

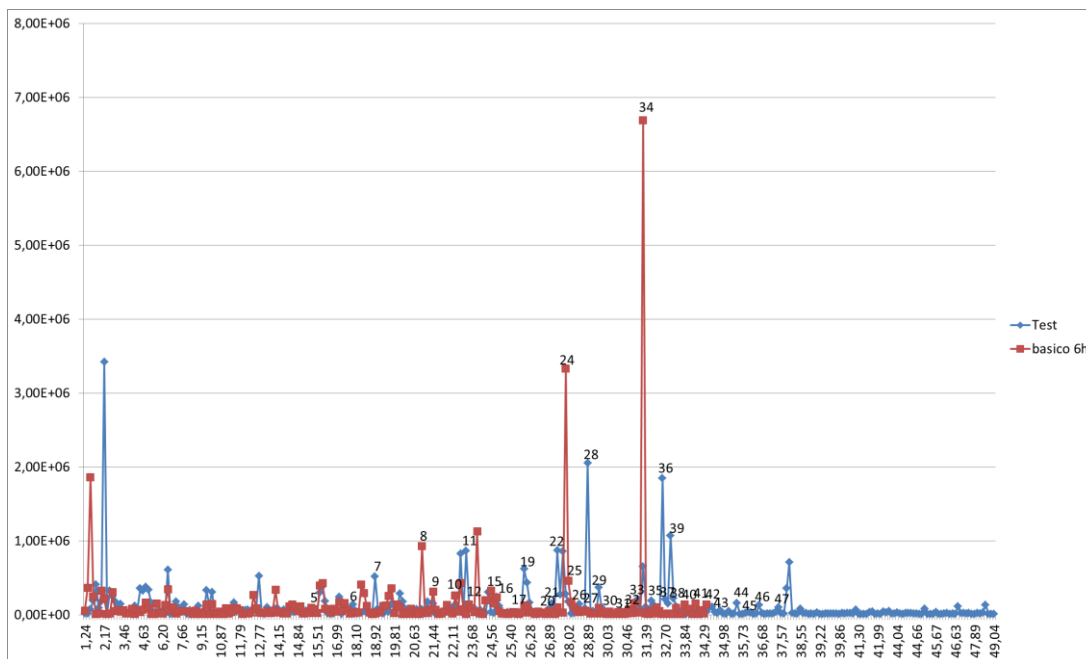


Figura 25. Pirograma da testemunha e do tratamento 6h básico.

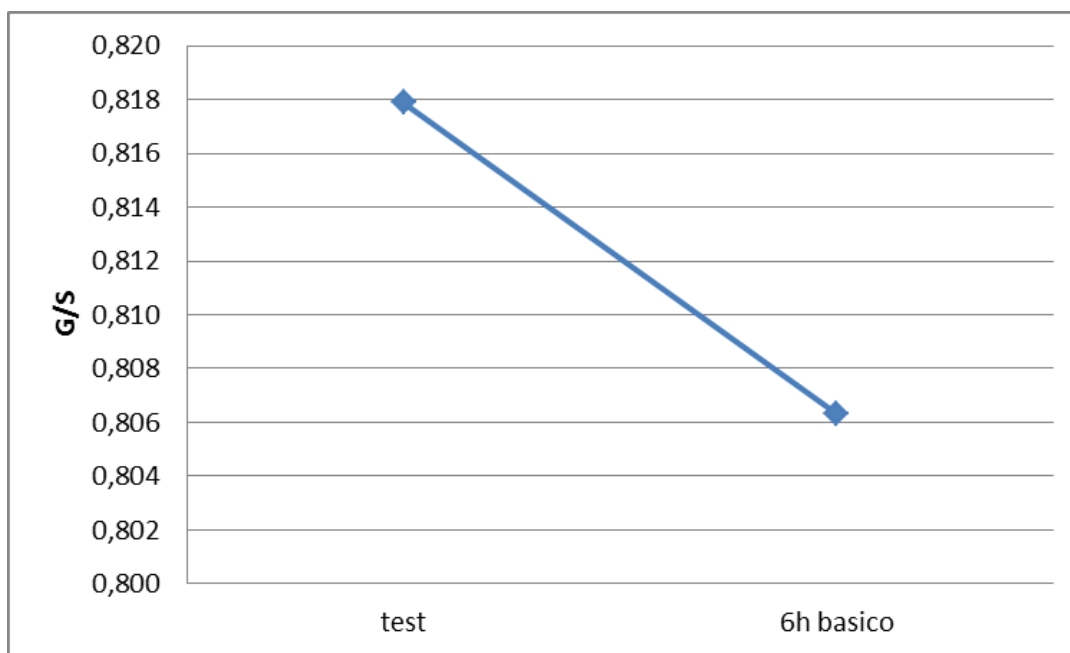


Figura 26. Razão entre a razão G/S entre a testemunha e o tratamento básico.

4.1.3. Tratamento ácido

O tratamento ácido revelou alterações profundas nas madeiras, de maneira a criar sulcos na superfície. Os pirogramas do CG/EM apresentaram as modificações que atingiram a composição original da lignina. A composição da lignina baseado na razão G/S foram às seguintes 0,82; 0,77 e 0,81, respectivamente para a testemunha e para os tratamentos 1h e 6h ácido. A figura 27 mostra que houve uma queda forte entre a testemunha e o tratamento de 1h

ácido e um diferença menor para o tratamento 6h ácido. Sem uma explicação clara em decorrência da heterogeneidade da lignina no tecido onde, por exemplo, em bétula esses valores são diferentes entre os elementos estruturais e até mesmo entre as camadas celulares, inclusive a lamela média.

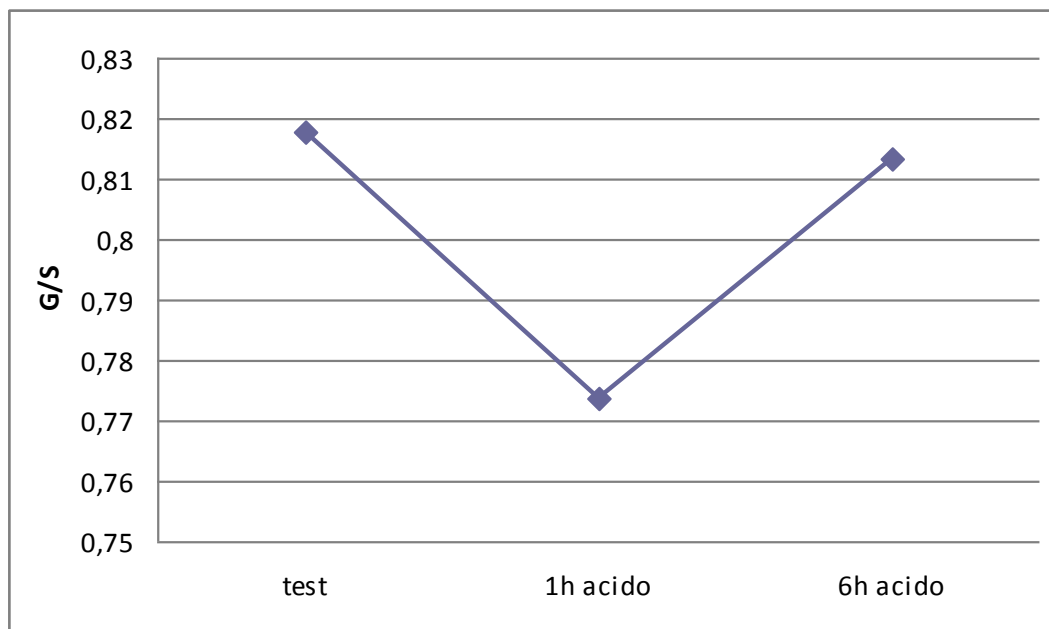


Figura 27. Razão entre a razão G/S e o s tempos de tratamento.

Tabela 10. Razão Guaiacila/Siringila em lignina de células de bétula (Higuchi 1984; Abreu et al. 1999) e seus níveis de rigidez molecular, respectivamente.

Região Morfológica	Razão Guaiacila:Siringila	Prováveis Tipos de Estrutura de Lignina	Nível de rigidez molecular
Fibra S2 (F)	12:88	Não condensada	Baixa rigidez
Vaso S2 (V)	88:12	Condensada	Rígida
Parênquima Radial (R)	49:51	Semi-condensada	Moderada rigidez
LMcc (F/F)	91:9	Condensada	Rígida
LMcc (F/V)	80:20	Condensada	Rígida
LMcc (F/R)	100:0	Condensada	Alta rigidez
LMcc (R/R)	88:12	Condensada	Rígida

Onde: LMcc= lamela média canto celular; V= vaso; F= fibra; R= raio e S2= camada S2 da parede secundária da parede celular.

Apesar de lignina siringílica ter maior característica antioxidante, ela não foi atingida primeiramente como no caso da do tratamento 1h ácido. Como no tratamento neutro, seria muito pretensioso afirmar essa causa, entretanto, pode está associado à exposição maior da lignina guaiacílica, como em bétula que possui na lamela média maior teor de unidade G que neste caso seria primeiramente atingida pelo bombardeamento com ozônio na parte mais

externa dos elementos estruturais. A figura 28, mostra o pirograma da testemunha, mais o tratamento 1h e 6h ácido.

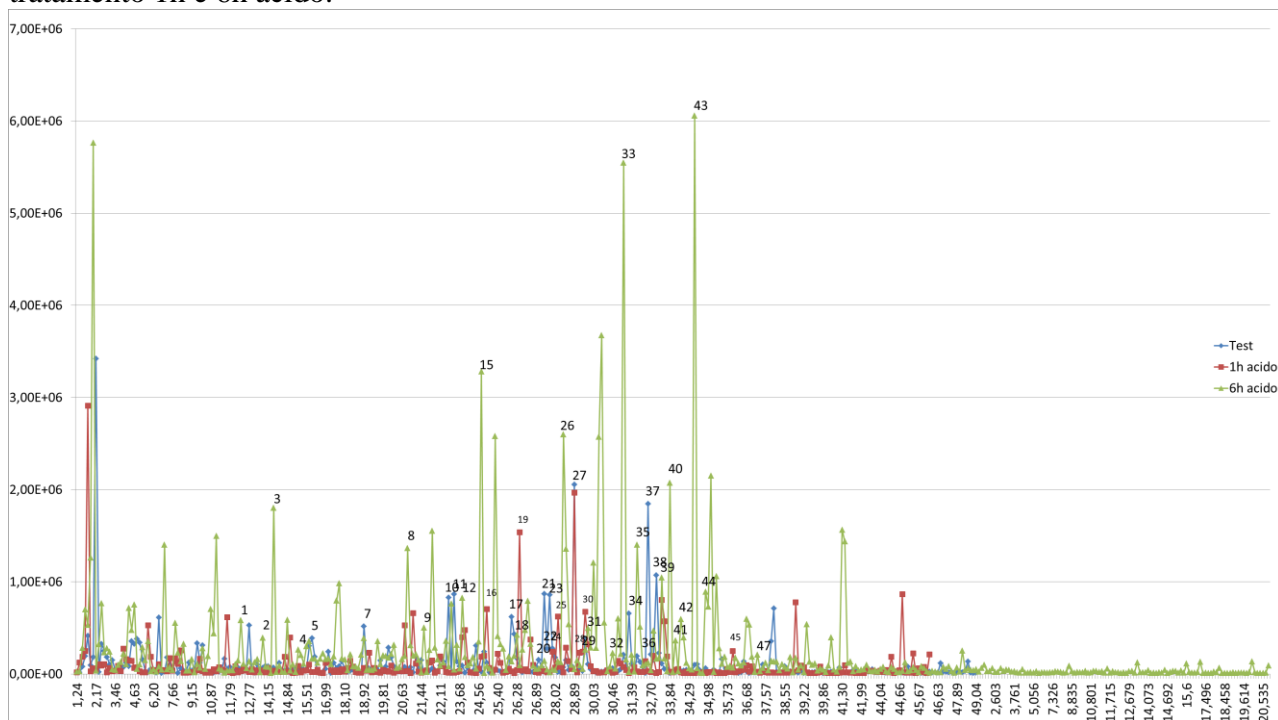


Figura 28. Pirograma dos tratamentos testemunha, 1 e 6h ácido.

Foi observado que individualmente o pirograma de 1h hora possui 2 sinais que representam a presença de ácidos decanóicos cujo os tempo de retenção (TR) foram de aproximadamente 41,10 e 37,39 min. Esses sinais não apareceram na testemunha e também no tratamento de 6h. Neste sentido pode ter havido dois motivos: O primeiro motivo é que as amostras tenham sido retiradas de áreas próximas, porém fisiologicamente distintas, seja por uma questão natural (por exemplo um canal de goma) ou motivado por algum agente externo (por exemplo fogo na área onde encontravam-se as árvores). O segundo motivo deve-se a real presença da substâncias na madeira que após ozonólise expôs algum extrativos e isso foi evidente durante a pirólise e que no tratamento de 6h esses sinais desapareceram. Essa última hipótese pode e deve também ser considerada, já que o gênero *Eucalyptus* contém diversas substância dessa natureza (substâncias lipofílicas) que pode está também presente em *Corymbia* (LIMA et al., 2008; BARBOSA et al., 2008; RENCORET et al., 2011; RENCORET, 2007; DEL RÍO et al., 2001). A identificação desses sinais está na tabela 9 anterior. Neste sentido, propõe-se a seguinte formulação para o desaparecimento dos sinais de extrativos segundo a reação de ozonólise.

9,12-OCTADECADIENÓICO

9-OCTADECENÓICO

ÁCIDO OCTADECANÓICO

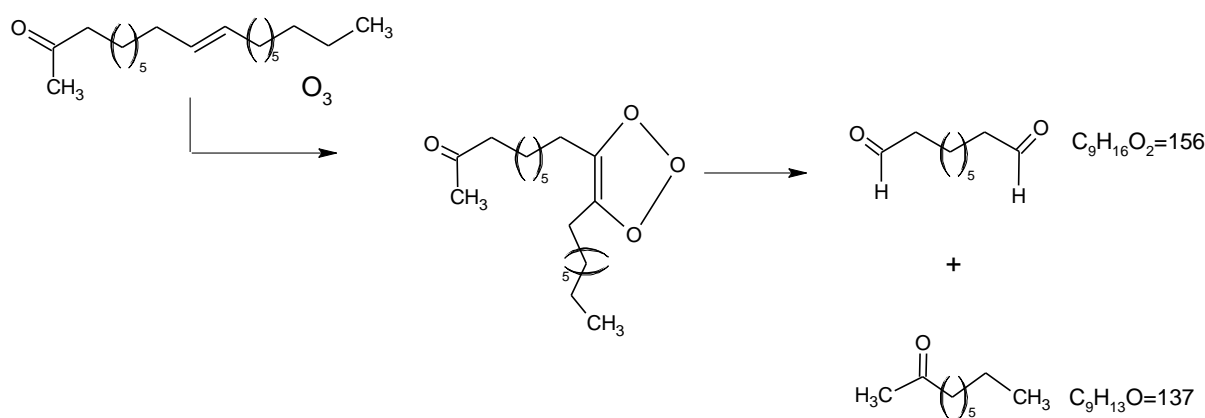
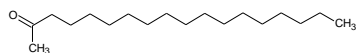
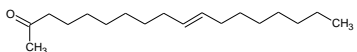
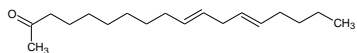


Figura 29. Mecanismo de degradação do ácido 1,9-octadecadienoico por ozonólise e seus respectivos correspondentes.

Os sinais dos pirogramas entre os tempos de retenção de 35 a 40 min, não foram identificados, pois não são produtos conhecidos da pirólise, podendo ser também produtos derivados da ozonólise. Sinais a partir de 37 min, são referentes à presença de substâncias lipofílicas, não presente na testemunha, porém em alguns demais tratamentos. O que revela uma diferença química em relação aos extrativos na madeira.

A razão entre lignina carboidrato retrata a atividade oxidativa e hidrolítica sobre a madeira, e serve para observar em que procedimento o material lignocelulósico foi mais eficiente no que tange a sua seletividade entre os carboidratos e a lignina durante a ozonólise. Os dados descritos na tabela 11 e representado graficamente pela figura 27 mostram essas diferenças. Foi verificado que os tratamentos que levaram 6h mantiveram a razão L/C constante, significando que ambas os grupos de substância foram atingidos pela ozonólise de forma igualitária e que no tratamento neutro 1h e ácido 1 h atingiram preferencialmente os carboidratos muito mais do que a lignina, sendo maior no tratamento ácido 1 h. Isso pode ter acontecido em decorrência da afinidade por água da superfície das amostras tratadas, facilitando a hidrólise, tendo em vista que houve diminuição durante o tratamento em 6 horas.

Tabela 11. Valores da razão Lignina/ Carboidrato (L/C).

	1h neutro		6h neutro		1h ácido		6h ácido		6h básico	
Lig.	1,30E+07	Lig. 5,07E+06	Lig. 8,85E+06	Lig. 3,88E+06	Lig. 4,81E+07	Lig. 8,43E+06				
Carb.	2,00E+06	Carb. 9,32E+04	Carb. 1,74E+06	Carb. 2,50E+04	Carb. 4,06E+06	Carb. 6,15E+05				
L/C	6,51	L/C 54,4	L/C 5,07	L/C 155	L/C 11,9	L/C 13,7				

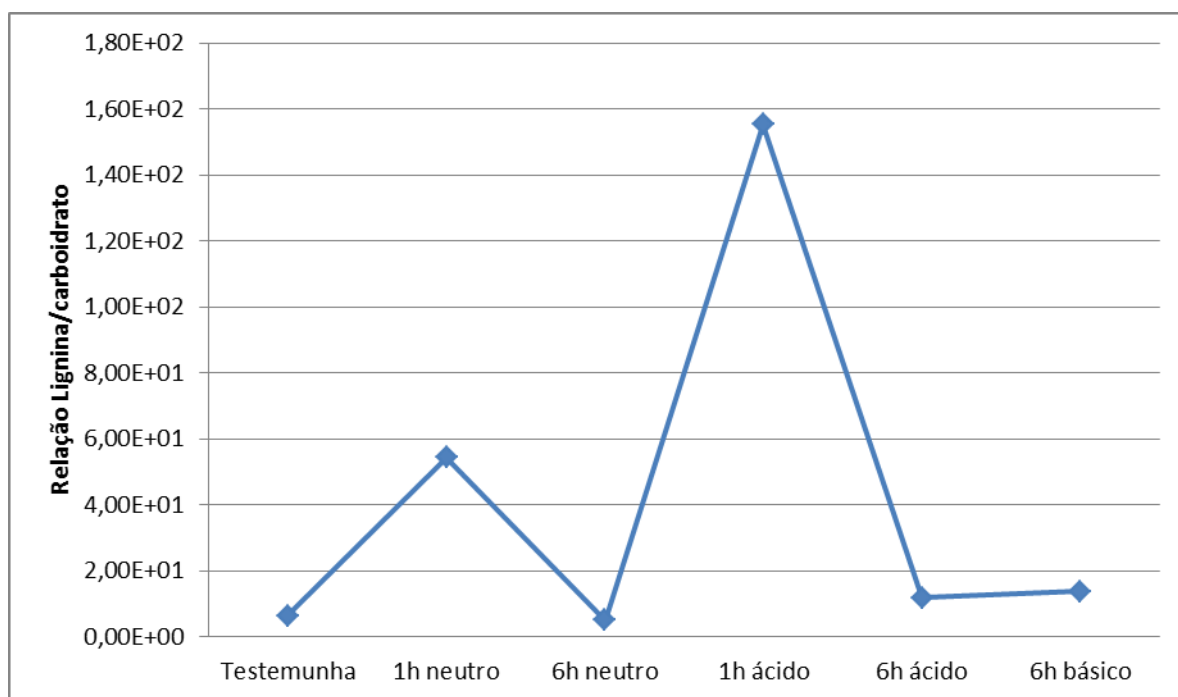


Figura 30. Variação da razão L/C dos tratamentos

Os dois picos superiores devem-se a quantidade do grau de lignificação sendo provável a hidrólise dos carboidratos tornando as madeiras mais hidrofóbicas.

5. CONCLUSÃO

Os resultados acenam que a reação do ozônio com a madeira promove modificações químicas, visuais, de cor e de composição elementar.

O processo demonstrou ser eficiente para dar a madeira aspecto de envelhecimento, reagindo o ozônio com a superfície da madeira, sem produzir subprodutos que impactam o meio ambiente. Dados do XPS revelaram os níveis de oxidação da superfície da madeira, com aumento do teor de oxigênio em relação ao teor de carbono, tudo isso trouxe modificações na cor da madeira, caracterizando envelhecimento acelerado aparente. Através da pirólise observou-se que a reação alterou a composição química da lignina, mostrando que o ozônio reage muito bem com a mesma. Em todos os tratamentos a razão G/S foi alterada em relação à testemunha, talvez em decorrência da topoquímica da lignina na parede celular, que em *Corymbia* ainda é desconhecida. A razão G/S foi menor, nos tratamentos de 1h neutro e 1h ácido, provavelmente em decorrência do ataque do ozônio nas regiões mais externas da parede celular e lamela média, provavelmente devido ao maior teor de ligninas da unidade guaiacila nessa região, já que a unidades siringíla possui maior atividade antioxidante. A razão L/C foi maior nos tratamentos de 1 h (neutro e ácido), sendo possível a ocorrência de

hidrólise em meio neutro e em meio ácido levando à degradação dos carboidratos. A variação da razão L/C pode dar novos destinos de uso à madeira sob o aspecto de uso externo e interno, tendo em vista, a propriedade de hidrofiliabilidade e/ou hidrofobicidade, após ozonólise.

Tais modificações da madeira foram detectadas a olho nu, sendo seus aspectos variados e muito atrativos sob o conceito de envelhecimento da madeira. Ainda assim, algumas propriedades da madeira foram permanentemente modificadas em relação à razão G/S. Para todos os experimentos os resultados foram positivos devendo ser melhorado com o avanço das pesquisas.

O processo que foi delineado possui aspecto prático e provavelmente com fundamento comercial/industrial, sendo a partir desse ponto capaz de novas tecnologias de equipamentos para o aperfeiçoamento do processo da transformação da madeira.

Considerações

Este trabalho mostrou a viabilidade do uso do O₃ na transformação da superfície da madeira, revelando que a sua aplicação pode ir além da simples alteração da superfície, desde que associado a outras tecnologias utilizadas para modificar a aparência desse material.

O método desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa traz informações de interesse acadêmico/científico, tendo em vista, as mudanças observadas após ozonólise com a utilização de tecnologias de análise XPS, CIELAB e pirólise, fornecendo informações do comportamento da madeira sob a ação do ozônio.

Esse trabalho também deve impulsionar a comunidade acadêmica, científica e industrial para novas pesquisas nesse campo, incluindo melhoramentos em processos industriais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAF(Associação Brasileira dos Produtores de Florestas Plantadas). **Anuário Estatístico da ABRAF – 2012 ano base 2011**. 150p. Brasília. 2012.
- ABREU, H. DOS S. Determinação do teor de lignina por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier para as madeiras de *Lophantera lactescens*, *Gallesia gorazema*, *Peltogyne paniculata*, *Aspidosperma macrocarpum* e *A. polyneuron*. **Revista Universidade Rural – Série Ciência da Vida**, Vol. 17 (1) : 45 – 49.1995.
- ABREU, H. S.; CARVALHO, A. M.; MONTEIRO, M. B. O.; PEREIRA, R. P. W.; SILVA, H. R.; SOUZA, K. C. A.; AMPARADO, K. F.; CHALITA, D. B. Métodos de Análise em Química da Madeira. **Floresta e Ambiente**. Série técnica. 20p. 2006.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A.) Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, São Paulo, Vol. 27 (5) : 818 - 824. 2004.
- ANDRADE, E. N. O Eucalipto. **Chácaras e Quintais**. 122p. São Paulo. 1939.
- ARAÚJO, H. J. B.; MAGALHÃES, W. L. E.; OLIVEIRA, L. C. Durabilidade de madeira de eucalipto citriodora (*Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson) tratada com CCA em ambiente amazônico. **Acta Amazônica** vol. 42(1): 49 – 58. 2012.
- BARRY, A.O.; ZORAN, Z. Surface analysis by ESCA of sulfite post-treated CTMP, **J. Appl.Polym. Sci.** 39 pag. 31–42. 1990.
- BILLMEYER JUNIOR, F. W.; SATZMAN, M. Principles of color technology. John Wiley. New York. 1981.
- BOLAND, D. J.; BROOKER, M. I. H.; CHIPPENDALE, G. M.; HALL, N.; HYLAND, B. P. M.; JOHNSTON, R. D.; KLEINING, D. A.; TURNER, J. D. Forest trees of Australia. 4.ed. Melbourne. **CSIRO**. 703p. 1994.
- BULE, M. V.; GAO, A. H.; HISCOX, B.; CHEN, S. Structural Modification of Lignin and Characterization of Pretreated Wheat Straw by Ozonation. **J. Agric. Food Chem.** 61, 3916–3925. 2013.
- COLTURATO, A. B. Epidemiologia e manejo da seca de ponteiro de *Corymbia citriodora* (*Botryosphaeria ribis/ Dothyorella* sp.) **Tese de doutorado (UNESP)**. Botucatu. 2009.
- COSTA, F. G. Esterco bovino para o desenvolvimento inicial de plantas provenientes de quatro matrizes de *Corymbia citriodora*. **Dissertação de mestrado (UNESP)**. Jaboticabal. 2010.
- DA SILVA, M.R.; DA SILVA, F.J. O papel do ozônio na remoção dos ácidos hexenurônicos e na deslignificação, durante o branqueamento ECF de polpa kraft de eucalipto. **35º Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel – São Paulo**, 1 – 12. 2002.
- EFFLAND, M. J. Modified procedure to determine acid-insoluble lignin in wood and pulp. **Tappi**, V.60, n. 10. p. 143-144, 1977.

FEIST, W. C.; HON, D. N. S. Chemistry of weathering and protection. The chemistry of solid wood. Am. Chem. Soc. Washington D.C. 1984.

GARCÍA-CUBERO, M. T.; GONZÁLEZ-BENITO, G.; INDACOECHEA, I.; COCA, M.; BOLADO, S. Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw. **Bioresource Technology**. (100) 1608–1613. 2009.

GARCÍA-CUBERO, M. T.; PALACÍN, L. G.; GONZÁLEZ-BENITO, G.; BOLADO, S.; LUCAS, S.; COCA, M. An analysis of lignin removal in a fixed bed reactor by reaction of cereal straws with ozone. **Bioresource Technology**. (107) 229–234. 2012.

GODSAY, M.P. **Ozone-cellulose studies: Physico-chemical properties of ozone oxidized cellulosic and lignocellulosic materials**. New York: University Microfilms International, 239 p. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Polímeros. 1985.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, Amsterdã, Vol. 8 : 501 – 551.2004.

HILL, K. D. & JOHNSON L. A. S. Systematic studies in the eucalypts 7: A revision of the bloodwoods, genus *Corymbia* (Myrtaceae). **Telopea**. 6:185–504. 1995.

KAMDEM, D.P.; RIEDL, B.; ADNOT, A.; KALIAGUINE, S. ESCA spectroscopy of poly(methylmethacrylate) grafted onto wood fibers, **J. Appl. Polym. Sci.** 43 1901–1912. 1991.

KAMDEM, D.P.; ZHANG, J.; ADNOT, A. Identification of cupric and cuprous copper in copper naphthenate-treated wood by X-ray photoelectron spectroscopy, **Holzforschung**, 55 16–20. 2001.

KOBAYASHI, M.; ASANO, T.; KAJIYAMA, M.; TOMITA, B. Effect of ozone treatment of wood on its liquefaction. **Journal Wood Science**, Vol. 51 : 348 – 356. 2005.

KRISTIANSSON, L. Chemical Bleaching of Wood and Its Aging: An Investigation of Mahogany, Walnut, Rosewood, Padauk and Purpleheart. **Bachelor thesis**. Linköping University. 2012.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, Vol. 25 (1) : 78 - 82. 2002.

LIN, S. Y. & DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. Springer, Berlim Heidelberg New York, 1992.

LIU, F.P.P.; RIALS, T.G.; SIMONSEN, J. Relationship of wood surface energy to surface composition, **Langmuir** 14 536–541. 1998.

MATOS, E. Centro de Apoio ao Desenvolvimento tecnológico. **CDT/UnB**. Campus UnB – Faculdade de Tecnologia. Brasília. 2006.

MEIER, D.; FAIX, O. **Methods in lignin chemistry. Chap. 4, Section 7.** Springer, Berlin Heidelberg New York, 1992.

MONTEIRO, M. B. O.; PEREIRA, R. P. W.; ABREU, H. S. Bioquímica da lignificação de células xilêmicas. **Floresta e Ambiente**, v. 11, n. 2, p. 48-57, 2004.

MORAIS, A.A. **Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da indústria de celulose Kraft branqueada.** UFV – Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de Mestre. 2006.

NZOKOU, P.; KAMDEM, D. P. X-ray photoelectron spectroscopy study of red oak-(*Quercus rubra*), black cherry- (*Prunus serotina*) and red pine- (*Pinus resinosa*) extracted wood surfaces, **Surf. Interf. Anal.** 37 pag. 689–694. 2005.

PEREIRA, R. P. W.; MONTEIRO, M. B. O.; ABREU, H. S. Bioinformação do processo de lignificação. **Ed. Da UFRRJ**, Seropédica. 2012.

RONCERO, M. B.; COLOM, J. F.; VIDAL, T. Cellulose protection during ozone treatments of oxygen delignified *Eucalyptus* kraft pulp. **Carbohydrate Polymers.** (51) 243–254. 2003.

SAPERS, G. M. Color characteristics and stability of nonbleeding cocktail cherries dyed with carotenoid-pigments. *J. Food. Sci.* v. 59, p. 135-138. 1994

SHATALOV, A. A.; PEREIRA, H. *Arundo donax* L. reed: New perspectives for pulping and bleaching. 5. Ozone-based TCF bleaching of organosolv pulps. **Bioresource Technology.** (99) 472–478. 2008.

SIMÕES, J. W.; COELHO, A. S. R.; MELLO, H. A.; COUTO, H. T. Z. Crescimento e produção de madeira de eucalipto. **IPEF**, v. 20, p.77-97, 1980.

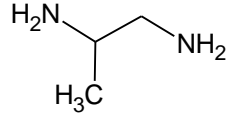
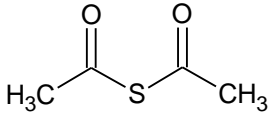
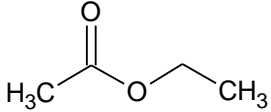
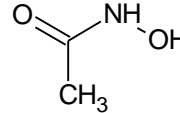
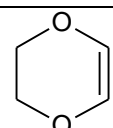
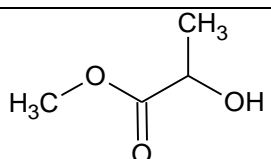
TAPPI – Official test methods and provisional test methods/Technical Association of the Pulp and Paper Industry, One Dunwoody Park Atlanta, GA 30338 USA. 1979.

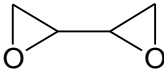
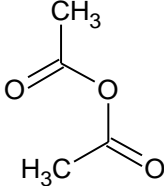
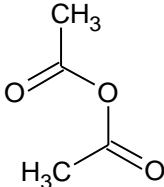
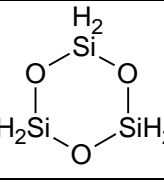
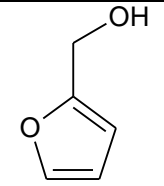
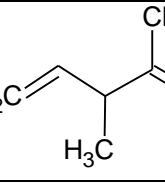
THOMPSON, R. M. Resistência de painéis de partículas orientadas (OSB) tratados termicamente frente ao intemperismo, Dissertação final de graduação. UnB. 2006.

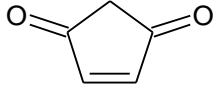
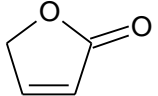
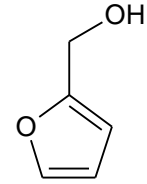
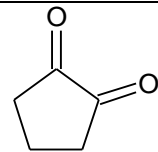
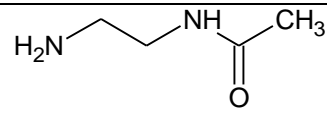
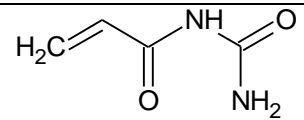
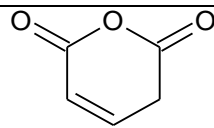
WINANDY, J. E. & ROWELL, R. M. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites chemistry of wood strength. **CRC Press.** 2005.

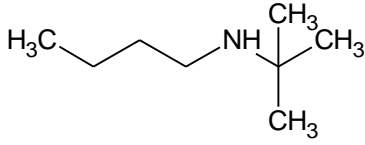
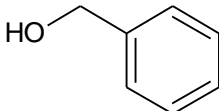
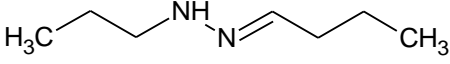
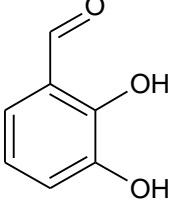
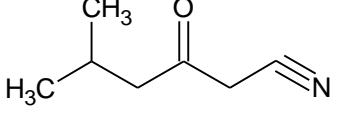
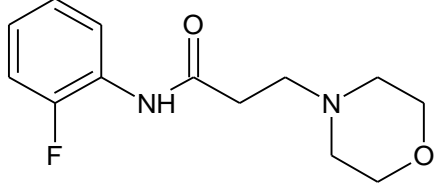
YOKOTA, S.; IIZUKA, K.; ISHIGURI, F.; ABE, Z.; YOSHIZAWA, N. Ozone–dioxane delignification from the cell walls of Japanese cypress (*Chamaecyparis obtuse* Endl.). **J Mater Cycles Waste Manag** (2006) 8:140–144.

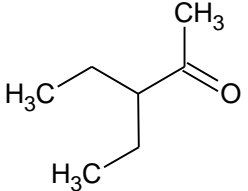
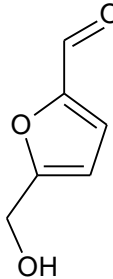
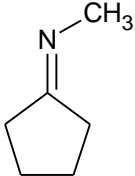
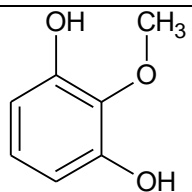
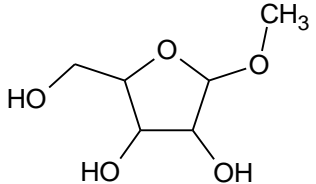
7. ANEXOS

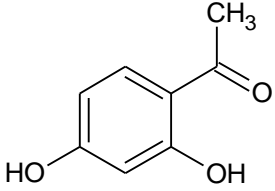
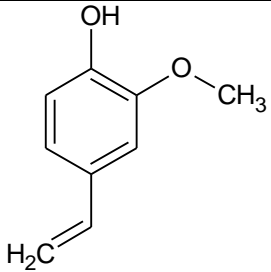
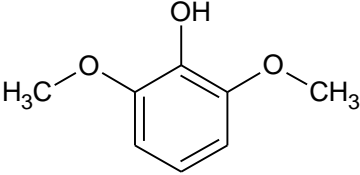
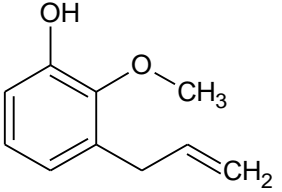
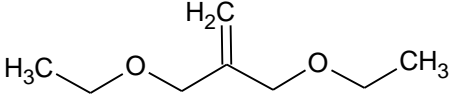
Nº picos	Temp. Ret. (min)	Área dos picos	% da área Total	M/z	Form. Molec.	Form. Est.	Subst.
1	1.505	71959	0,605884554	74	C3H10N2		1, 2 - Propanediamine
2	1.812	179235	1,50913323	118	C4H6O3		Diacetylsulphide
3	2.375	1,84E+06	15,50095839	88	C4H8O2		Ethylacetate
4	2.735	91103	0,767074314	75	C2H5NO2		Acetohydroxamicacid
5	3.086	22016	0,185371591				
6	3.324	24179	0,203583744	86	C4H6O2		1, 4 - Dioxin, 2,3 -dihidro -
7	3.860	16661	0,140283252	92	C4H8O3		Propanoicacid, 2 - hydroxy - , methylester,
8	3.994	12117	0,102023418				

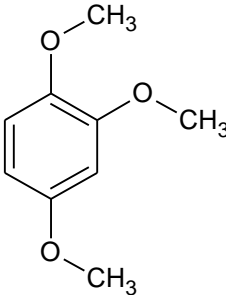
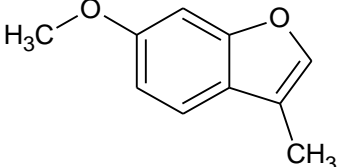
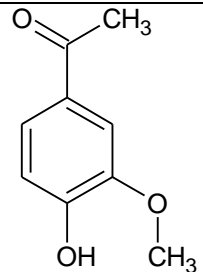
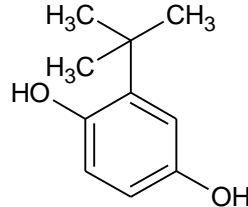
9	4.219	67463	0,568028873	86	C4H6O2		2, 2' - Bioxirane
10	4.704	195091	1,642638497	102	C4H6O3		Acetic anhydride
11	5.279	60072	0,505797704	102	C4H6O3		Acetic anhydride
12	5.633	22815	0,192099058	222	C6H18O3Si3		Cyclotrisiloxane, hexamethyl -
13	6.737	283613	2,387981158	96	C5H4O2		Furfural
14	7.514	52067	0,438396741	98	C5H6O2		2 - Furanmethanol
15	8.019	29331	0,246962852	98	C6H10O		4 - Penten - 2 - one, 3 - methyl -

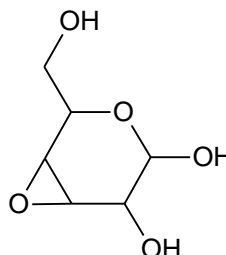
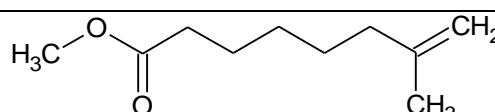
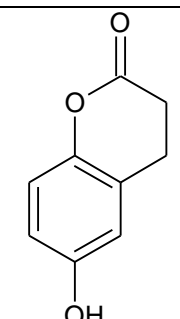
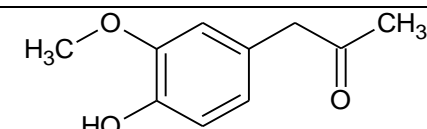
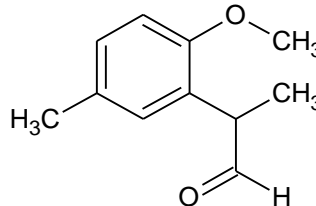
16	8.524	16240	0,136738492	96	C5H4O2		2 - Cyclopentene - 1, 4 - dione
17	8.719	14089	0,118627378	96	C5H8N2	-----	S (+) - 1 - Cyano - 2 - methyl - azetidine
18	9.027	96019	0,808466336	116	C5H8O3	-----	5 - Hydroxymethyldihydrofuran - 2 - one
19	9.523	36211	0,304891474	84	C4H4O2		2 (5H) - Furanone
20	9.809	35233	0,296656853	98	C5H6O2		2 - Furanmethanol
21	10.061	55892	0,470602698	98	C5H6O2		1, 2 - Cyclopentanedione
22	11.449	14016	0,118012728	102	C4H10N2O		N - Acetyleneethylenediamine
23	11.537	132590	1,116388959	114	C4H6N2O2		2 - Propenamidine, N - (aminocarbonyl) -
24	12.522	38014	0,320072478				
25	12.542	29035	0,244470574	112	C5H4O3		2H - Pyran - 2, 6 (3H) - dione

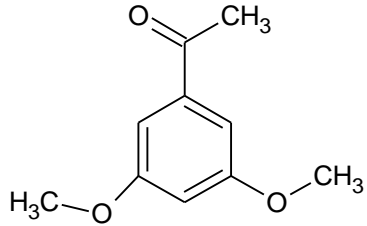
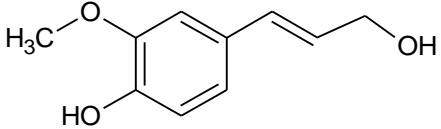
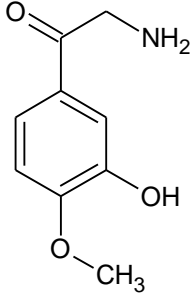
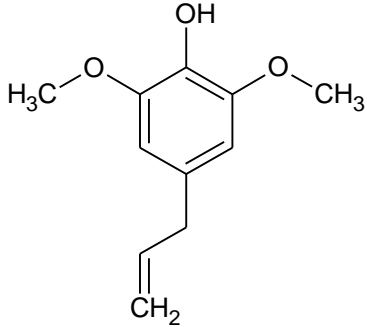
26	12.881	366975	3,089877352	129	C8H19N		N - Butyl - tert - butylamine
29	14.025	37569	0,316325641	108	C7H8O		Benzylalcohol
37	15.731	59235	0,498750283	124	C7H8O2		Guaiacol <ortho ->
38	16.024	78540	0,661295639	128	C8H16O		Heptanone<5 - methyl - 3 ->
43	17.783	19892	0,167487813	128	C7H16N2		Butanal, propylhydrazone
45	18.263	50938	0,428890722	138	C7H6O3		2, 3 - Dihydroxybenzaldehyde
47	18.934	36163	0,304487321	111	C6H9NO		4 - Methyl - 2 - oxopentanenitrile
48	19.096	19908	0,167622531				
49	19.463	24209	0,20383634	252	C13H17FN2O2		Propanamine, N - (2 - fluorophenyl) - 3 - (4 - morpholyl) -

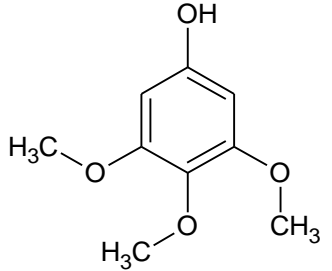
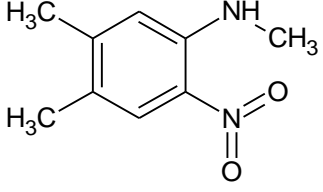
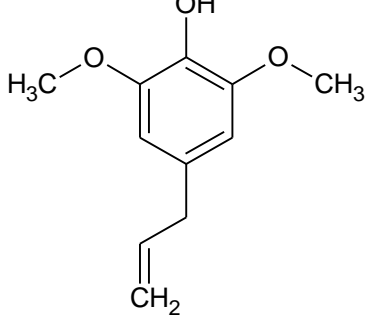
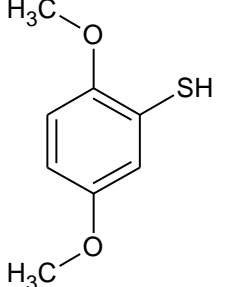
53	19.953	45053	0,379339858	114	C7H14O		2 - Pentanone, 3 - ethyl -
54	20.069	86037	0,724419314	126	C6H6O3		2 - Furancarboxaldehyde, 5 - (hydroxymethyl) -
55	20.160	47886	0,403193315	97	C6H11N		Methylamine, N - cyclopentylidene
56	20.738	26485	0,222999936	234	C9H14O7	-----	1, 3 - Di - O - acetyl- .alpha.- .beta. - d - ribose
57	20.933	17524	0,14754959	140	C7H8O3		2Methoxyresorcinol
58	21.212	45732	0,385056941	164	C6H12O5		Methyl- .alpha. - d - ribofuranoside

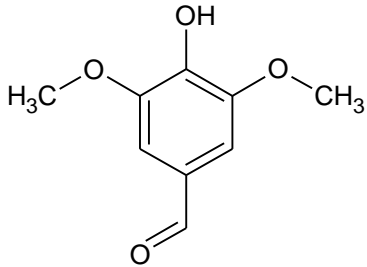
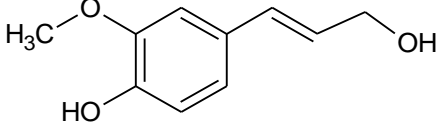
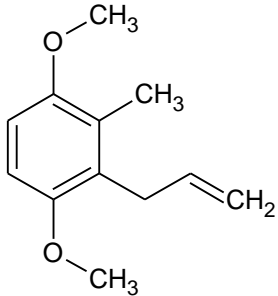
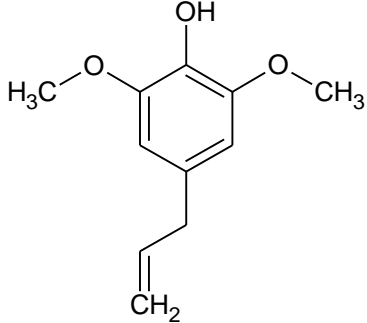
60	21.463	19798	0,166696347	152	C8H8O3		Ethanone, 1 - (2, 4 - dihydroxyphenyl) -
61	22.122	61474	0,517602344	234	C9H14O7	-----	1, 3 - Di - O - acetyl - .alpha.- .beta. - d - ribopyranose
63	22.492	116085	0,977419204	150	C9H10O3		2 - Methoxy - 4 - vinylphenol
65	23.470	109894	0,925291864	154	C8H10O3		Phenol, 2, 6 - dimethoxy
66	23.614	44355	0,373462797	169	C10H17O2		Phenol, 2 - methoxy - 3 - (2 - propenyl) -
67	24.126	18007	0,151616381				
68	24.444	210290	1,770611917	144	C8H16O2		1, 3 - diethoxy - 2 - methylenepropane
69	24.805	87860	0,739768715	152	C8H8O3		Vanillin
70	24.986	25316	0,213157123	164	C10H12O2		Isoeugenol

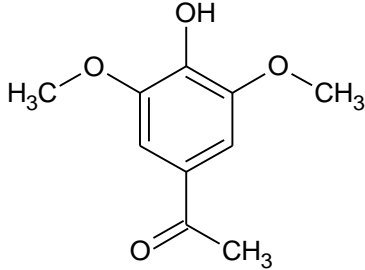
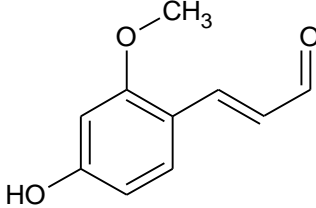
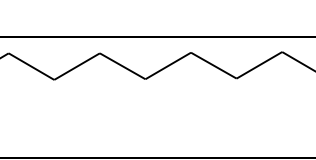
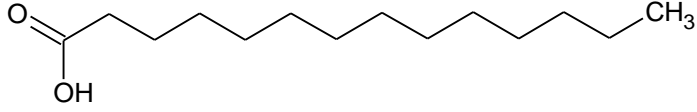
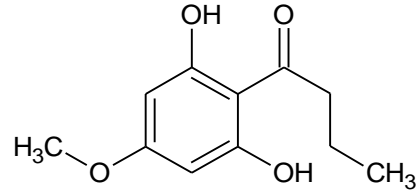
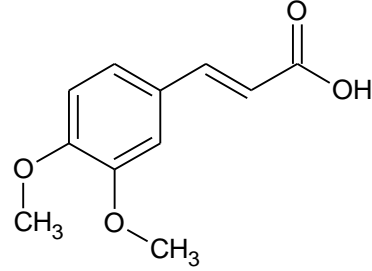
71	25.233	21554	0,181481617				
			0,375820357				
72	25.936	44635		168	C9H12O3		1, 2, 4 - trimethoxybenzene
73	26.113	183483	1,544900787	164	C10H12O2		Isoeugenol
74	26.263	43536	0,366566933	166	C10H14O2		Eugenol<dihydro-> (=euganol; =guaiacol, 4, propyl-)
75			0,685485891				
	26.873	81413		178	C10H10O2		6 - Methoxy - 3 - methoxybenzofuran
			0,587040913				
76	26.998	69721		166	C9H10O3		Ethanone, 1 - (4 - hydroxy - 3 - methoxyphenyl) -
77			0,1220711				
	27.111	14498		150	C10H14O2		1, 4 - Benzenediol, 2 - (1, 1 - dimethylethyl) -

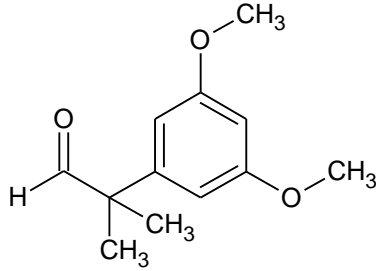
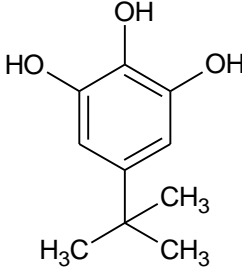
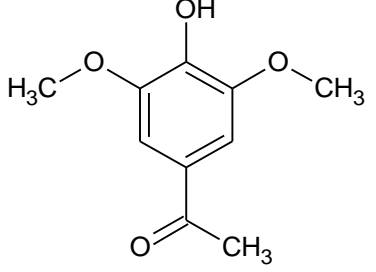
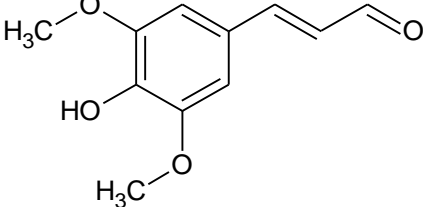
78	27.297	139842	1,177449768	162	C6H10O5		3,4 - Altrosan
79	27.436	12932	0,108885602				
80	27.750	12110	0,101964479	172	C9H16O3		Octanoicacid, 7 - oxo -, methylester
81	27.838	41158	0,346544511	164	C9H8O3		2H - 1 - Benzopyran - 2 - one, 3,4 - dyhydro - 6 - hydroxy -
82	27.994	47637	0,401096771	180	C10H12O3		2 - Propanone, 1 - (4 - hydroxy - 3 - methoxyphenyl) -
83	28.406	10366	0,087280247				
84	28.699	41112	0,346157198	178	C11H14O2		Benzeneacetaldehyde, 2 - methoxy - .alpha., 5 - dimethyl

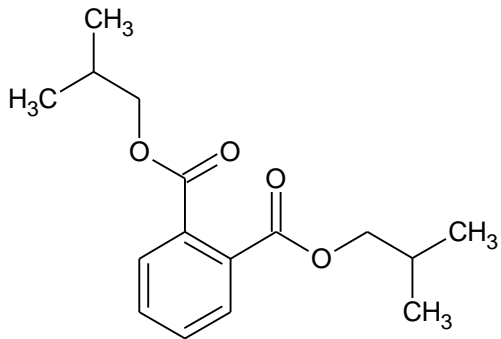
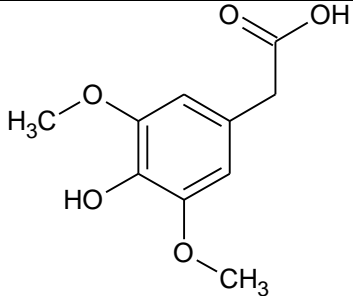
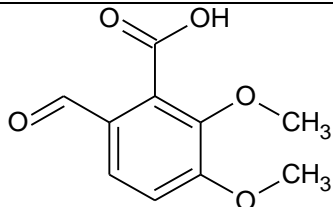
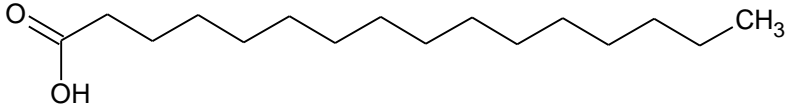
85	28.853	300726	2,532070186	180	C10H12O3		3',5' - Dimethoxyacetophenone
86	29.108	20677	0,174097402	180	C10H12O3		4 - ((1E) - 3 - Hydroxy - 1 - propenyl) - 2 - methoxyphenol
87	29.382	43605	0,367147904	181	C9H11NO3		.alpha. - Amino - 3' - hydroxy - 4' - methoxyacetophenone
88	29.662	137820	1,160424816	194	C11H14O3		Phenol, 2,6 - dimethoxy - 4 - (2 - propenyl) -

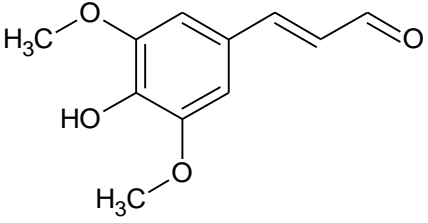
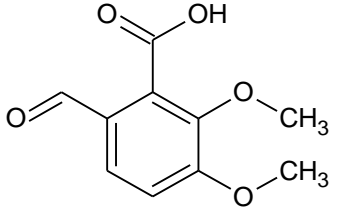
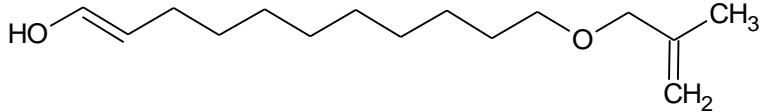
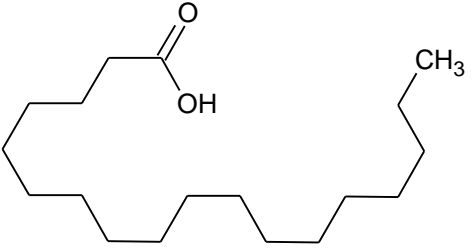
89	29.822	32435	0,273098091	184	C9H12O4		Phenol, 3, 4, 5 - trimethoxy -
90	30.420	34287	0,288691668	180	C9H12N2O2		Phenylamine, N, 4, 5 - trimethyl - 2 - nitro -
91	30.812	113131	0,952546944	194	C11H14O3		Phenol, 2, 6 - dimethoxy - 4 - (2 - propenyl) -
92	30.932	43083	0,362752738	170	C8H10O2S		2, 5 - Dimethoxythiophenol

93			2,037277237				Benzaldehyde, 4 - hidroxy - 3, 5 - dimethoxy -
	31.057	241961		182	C9H10O4		
94	31.338	59242	0,498809222	180	C10H12O3		4 - ((1E) - 3 - Hydroxy - 1 - propenyl) - 2 - methoxyphenol
95	31.512	134703	1,134180118	192	C10H8O4	-----	7 - Methoxybenzofuran - 2 - carboxylicacid
96	31.660	52723	0,443920168	192	C12H16O2		2 - Allyl - 1, 4 - dimethoxy - 3 - methyl - benzene
97			4,681483091				Phenol, 2, 6 - dimethoxy - 4 - (2 - propenyl) -
	32.001	556005		194	C11H14O3		

98	32.639	77655	0,653844065	196	C10H12O4		Ethanone, 1 - (4 - hidroxy - 3, 5 - dimethoxyphenyl) -
99	32.763	203432	1,712868532	178	C10H10O3		4 - Hydroxy - 2 - methoxycinnamaldehyde
100	32.851	269495	2,269109604	180	C10H12O3		Coniferylalcohol
101	33.205	18501	0,155775791	228	C14H28O2		Tetradecanoicacid
102	33.355	162411	1,367477541	210	C11H14O4		Desaspidinol
103	34.025	11843	0,099716377	208	C11H12O4		3, 4 - Dimethoxycinnamicacid

104	34.094	14951	0,125885295	208	C12H16O3		2 - (3, 5 - Dimethoxy - phenyl) - 2 - methylpropionaldehyde
107	34.417	71442	0,601531488	182	C10H14O3		5 - tert - butylpyrogallol
108	34.544	61839	0,520675593	196	C10H12O4		Ethanone, 1 - (4 - hydroxy - 3, 5 - dimethoxyphenyl) -
109	34.672	24307	0,204661486	208	C11H12O4		3, 5 - Dimethoxy - 4 - hydroxycinnamaldehyde

114	35.337	29808	0,250979124	278	C16H22O4		1, 2 - Benzenedicarboxylicacid, (2 - methoxypropyl) ester
115	35.916	23929	0,20147878	212	C10H12O5		3, 5 - Dimethoxy - 4 - hydroxyphenylaceticacid
116	36.086	17508	0,147414872				
117	36.392	94775	0,797992032	210	C10H10O5		5, 6 - Dimethoxyphthaldehydicacid
118	37.346	668306	5,627041552	256	C16H32O2		n - Hexadecanoicacid

119	37.768	438450	3,691686695	208	C11H12O4		3, 5 - Dimethoxy - 4 - hydroxycinnamaldehyde
120	37.943	193235	1,627011241	210	C10H10O5		5, 6 - Dimethoxyphthalaldehyde
121	38.089	56430	0,475132581				
122	38.350	26194	0,220549758				
123	38.468	22915	0,192941044	268	C16H28O3		z - (13, 14 - Epoxy) tetradec - 11 - em - 1 - olacetate
126	41.063	830349	6,991420586	284	C18H36O2		Octadecanoic acid
129	44.973	21372	0,179949203	310	C22H46	41.063	Docosane
130	45.836	14821	0,124790714			43.723	
131	46.021	39132	0,329485879			44.973	
134	46.570	23515	0,197992958	296	C21H44		Heneicosane

140	48.449	31306	0,263592071	338	C24H50	Tetracosane
141	49.831	11758	0,099000689	272	C16H16O4	10, 11 - Dihydro - 10 - hydroxy - 2, 3 - dimethoxydibenz (b, f) oxepin
142	50.780	29973	0,252368401	324	C23H48	Tricosane

