



Ministério da Educação
Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

LÚCIO BOLOGNESI

**QUANTIFICAÇÃO DE FORMALDEÍDO EM EXTRATO AQUOSO OBTIDO DA
EMISSÃO DE PAINÉIS DE MADEIRA POR ESPECTROFOTOMETRIA
ACOPLADA À INJEÇÃO EM FLUXO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do título de Mestre em Química, Curso
de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências
Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Abate

Co-orientador: Dr. Éder José dos Santos

CURITIBA

2010

Dedico este trabalho
à minha esposa Juliana, ao meu filho Lucas, à minha futura filha Ana Luiza
e aos meus pais Rino e Vera.

Agradecimentos

À Deus.

À minha amada Juliana por todo o amor, felicidade, carinho, força, paciência e apoio.

Ao meu filho amado, o pequeno Lucas, por toda felicidade que me traz por estar entre nós.

Aos meus pais Rino e Vera, aos meus irmãos Marcelo e Rogério, pela união familiar, incentivo e apoio.

Ao meu orientador Prof. Dr. Gilberto Abate, pela orientação, dedicação, inspiração, incentivo, disposição, compreensão, amizade, enfim, por tudo que foi primordial para a execução deste trabalho.

Ao Dr. Éder José dos Santos pela orientação, inspiração, incentivo, disposição, compreensão, amizade e ajuda na aquisição de materiais e equipamentos.

Ao Prof. Dr. Fábio Rodrigo Piovezani Rocha do CENA/USP de Piracicaba e aos Professores Dr. Marco Tadeu Grassi e Dr. Luiz Humberto Marcolino Júnior pelas valiosas colaborações e sugestões.

Ao Msc. Guilherme Wiegand Zemke pelo apoio, incentivo, compreensão, amizade e disponibilização de horários de trabalho.

Ao TECPAR - Instituto de Tecnologia do Paraná pela liberação de horários dentro e fora do expediente de trabalho e disponibilização de equipamentos, materiais e reagentes.

Aos colegas do Laboratório de Química Industrial (LAQI), onde foi realizado o trabalho, pela amizade, por toda a paciência e ajuda irrestrita.

Aos colegas dos Laboratórios de Química Ambiental (LAQA), de Pesticidas (LAPE) e de Alimentos (LABA), pelas informações e empréstimo de materiais utilizados no trabalho.

Ao Departamento de Química e ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAA) e do Laboratório de Química Ambiental e de Materiais (LABQAM) pelo apoio e ajuda.

Aos amigos Aguida, Alexandre, Amanda, Aroldo, Carlos, Carmen, César, Daniele, Éder, Edgar, Edivaltrys, Elaine, Emerson Luz, Emerson Tata, Fábio, Flávia, Israel, Jaqueline, Josemar, Laurentino, Lamartine, Lenita, Marcelino, Marco Woehl, Maria Paula, Marion, Marta, Michele, Mônica, Natalicio, Quelcy, Pedroso, Roney, Sandro, Sérgio, Suzete, Thiago, Valdir, Vera José, Zélia, aos meus familiares e a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização do trabalho, pelos bons conselhos, apoio e incentivo.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS	viii
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 A madeira e a utilização de adesivos.....	1
1.2 Métodos de extração de formaldeído em painéis de madeira reconstituída.....	3
1.2.1 Métodos utilizando dessecador (<i>desiccator</i>) e frasco.....	3
1.2.2 Método utilizando câmara com ar circulante (<i>Gas Analysis</i>).....	4
1.2.3 Método utilizando aparelho <i>Perforator</i>	5
1.3 Métodos analíticos para quantificação de formaldeído.....	6
1.4 Sistemas de Análise por Injeção em Fluxo (FIA).....	9
1.5 Método espectrofotométrico acoplado à FIA pela inibição da reação verde brilhante – sulfito.....	13
1.6 Justificativa.....	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral.....	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
3 MATERIAL E MÉTODOS	17
3.1 Reagentes e padrões.....	17
3.2 Vidrarias e materiais.....	17
3.3 Equipamentos utilizados nos experimentos.....	17
3.4 Métodos.....	18
3.4.1 Padronização de solução de formaldeído aproximadamente 1.000 mg L ⁻¹	18
3.4.2 Método espectrofotométrico de absorção molecular da acetilacetona – baseado na reação de Hantzsch.....	19
3.4.3 Método espectrofotométrico da acetilacetona acoplado à FIA.....	19
3.4.4 Método espectrofotométrico acoplado à FIA pela inibição da reação verde brilhante – sulfito.....	21

3.4.5 Método espectrofotométrico acoplado à FIA pela inibição da reação verde brilhante - sulfito modificado com aquecimento.....	22
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1 Estudo de viabilidade de acoplamento de sistema FIA ao método espectrofotométrico da acetilacetona	23
4.1.1 Estudo de variação do sinal de absorvância em função do tempo e temperatura.....	23
4.1.2 Método espectrofotométrico da acetilacetona em sistema de injeção em fluxo	25
4.2 Estudos da inibição da reação verde brilhante – sulfito pelo formaldeído.....	27
4.2.1 Definição do comprimento de onda mais adequado.....	27
4.2.2 Avaliação do efeito da acidez.....	28
4.2.3 Efeito da temperatura	29
4.3 Método espectrofotométrico acoplado à FIA pela inibição da reação verde brilhante – sulfito.....	30
4.3.1 Otimização da vazão.....	30
4.3.2 Volume de amostra.....	32
4.3.3 Parâmetros de mérito	32
4.3.3.1 Faixa de trabalho e linearidade.....	32
4.3.3.2 Limite de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ) e Frequência de Amostragem	35
4.4 Método espectrofotométrico acoplado à FIA pela inibição da reação verde brilhante - sulfito modificado com aquecimento.....	36
4.4.1 Otimização do sistema.....	37
4.4.2 Validação do método e parâmetros de mérito	39
4.4.2.1 Faixa de trabalho e linearidade.....	39
4.4.2.2 Sensibilidade, Limite de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ) e Frequência de Amostragem.....	40
4.4.2.3 Seletividade, precisão e exatidão.....	41
4.4.2.4 Comparação dos parâmetros de mérito	44
5 CONCLUSÕES.....	46
6 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	47
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Disposição dos corpos-de-prova usando dessecador para extração.....	3
Figura 2. Sistemas extratores conforme normas européias	6
Figura 3 – Diagrama básico de um sistema para Análise por Injeção em Fluxo (FIA). T: solução transportadora, B: sistema de propulsão (bomba peristáltica), A: alça de amostragem e injetor, C: bobina de reação, D: detector e E: efluente.	10
Figura 4. Diagrama do sistema FIA aplicado ao método da acetilacetona para a determinação de formaldeído	20
Figura 5. Diagrama do sistema FIA aplicado ao método da inibição da reação verde brilhante - sulfito para a determinação de formaldeído	21
Figura 6. Diagrama do sistema FIA com aquecimento aplicado ao método da inibição da reação verde brilhante - sulfito para a determinação de formaldeído	22
Figura 7. Variação de absorvância em função do tempo e temperatura para o método da acetilacetona. Concentração de formaldeído de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$	24
Figura 8. Sinais transientes obtidos com padrões na faixa de $1,00$ a $15,00 \text{ mg L}^{-1}$	26
Figura 9. Espectro de absorção em fluxo do corante verde brilhante	27
Figura 10. Sinais de absorvância em função da variação do pH.....	28
Figura 11. (A) Variação de absorvância em função do tempo da inibição da reação verde brilhante - sulfito. (B) Variação de absorvância em função do tempo da inibição da reação verde brilhante - sulfito em temperatura inicial de $40 \text{ }^\circ\text{C}$	29
Figura 12. Variação de absorvância e de frequência de amostragem em função da vazão total utilizando-se padrão de formaldeído de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ e volume de amostra de $150 \text{ }\mu\text{L}$	31
Figura 13. Sinais transientes de absorvância para avaliação do efeito dos volumes de amostra. Vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$, concentração de formaldeído de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$	32
Figura 14. Sinais transientes para determinação de formaldeído com vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ e volume de amostra de $150 \text{ }\mu\text{L}$: A: na faixa de $0,1$ a $15,0 \text{ mg L}^{-1}$; B: na faixa de $0,3$ a $9,0 \text{ mg L}^{-1}$	33
Figura 15. Curvas analíticas construídas com base nos sinais transientes da Figura 14. Vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ e volume de amostra de $150 \text{ }\mu\text{L}$	34

Figura 16. (A) Registros dos sinais transientes de absorvância para determinação de formaldeído na faixa de 0,5 a 5,0 mg L ⁻¹ com vazão de 2,0 mL min ⁻¹ e volume de amostra de 150 µL; (B) Curva analítica obtida	35
Figura 17. Sinais de absorvância obtidos na otimização do sistema.....	37
Figura 18. Estudos de faixa linear utilizando as condições otimizadas e padrões de formaldeído com concentrações entre 0,50 mg L ⁻¹ e 7,00 mg L ⁻¹	39
Figura 19. Curvas analíticas nas condições otimizadas	40
Figura 20. Resultados de concentração de formaldeído em amostras reais pelo método normativo da acetilacetona e pelo método acoplado à FIA da inibição da reação verde brilhante – sulfito com aquecimento	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação de emissão de formaldeído em painéis de madeira reconstituída no Brasil, Comunidade Européia (CE) e Japão	2
Tabela 2. Usos e condições de extração de formaldeído dos métodos citados nas normas ASTM D 5582, 2000; EN 717-3, 1996, JIS A 1460, 2001 e JAS 233, 2003 ...	4
Tabela 3. Parâmetros de mérito - métodos por espectrofotometria de absorção molecular	9
Tabela 4. Parâmetros de mérito – Métodos de quantificação de formaldeído por espectrofotometria de absorção molecular acoplada à análise por injeção em fluxo....	13
Tabela 5. Estudo de variação de absorbância em função do tempo e da temperatura no método da acetilacetona. Concentração de formaldeído de 1,00 mg L ⁻¹	23
Tabela 6. Resultados obtidos em ensaios com amostras reais e amostras reais enriquecidas	42
Tabela 7. Parâmetros de mérito – Método normativo da acetilacetona e métodos de quantificação de formaldeído por espectrofotometria de absorção molecular acoplada à FIA.....	45

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
ASTM	American Society for Testing and Materials
C_f	Concentração de formaldeído
CE	Comunidade Européia
CENA-USP	Centro de Energia Nuclear na Agricultura – Universidade de São Paulo
DDL	3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina
DL ₅₀	Dose letal necessária para matar 50 % da população
DPR	Desvio padrão relativo
EGP	Painéis colados pelas bordas
EN	Norma européia
FIA	Análise por Injeção em Fluxo
HDF	Chapa de fibras de alta densidade
HPLC	Cromatografia em fase líquida de alta eficiência
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
JAS	Norma agrícola japonesa
JIS	Norma industrial japonesa
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
LVL	Chapa de lâmina de madeira
MDP	Aglomerado de média densidade
MDF	Chapa de fibras de média densidade
NBR	Norma brasileira

NIOSH	The National Institute for Occupational Safety and Health
OSB	Chapa de lascas orientadas
PVC	Policloreto de vinila
PTFE	Politetrafluoretileno
rpm	Rotações por minuto
UV/VIS	Ultra-violeta visível

RESUMO

Foi desenvolvido método espectrofotométrico acoplado à Análise por Injeção em Fluxo (FIA) para quantificação de formaldeído em extratos aquosos, visando rapidez de execução e confiabilidade analítica na avaliação da emissão de formaldeído ao ambiente por painéis de madeira reconstituída, segundo normas técnicas. Foram estudadas condições e viabilidade de acoplamento da técnica ao método espectrofotométrico normativo da acetilacetona, bem como as condições ótimas de operação para o método espectrofotométrico acoplado a FIA da inibição pelo formaldeído da reação verde brilhante com sulfito. Através de estudo da variação do sinal de absorbância em função do tempo e da temperatura para a reação da acetilacetona, e de uma tentativa de acoplamento a FIA foi evidenciada a inviabilidade do acoplamento ao método normativo. Estudou-se a configuração FIA do sistema e as condições de comprimento de onda, de pH e de temperatura para aplicação do método da inibição da reação verde brilhante – sulfito. Obteve-se como condições instrumentais otimizadas: temperatura de 50 °C, vazão total de 3,0 mL min⁻¹ e volume de amostra de 200 µL. O método desenvolvido foi validado com base em estudos de seletividade, faixa de trabalho, linearidade, sensibilidade, precisão e exatidão, apresentando faixa linear de trabalho de 0,20 a 3,00 mg L⁻¹, limite de detecção de 0,02 mg L⁻¹, limite de quantificação de 0,08 mg L⁻¹, frequência de amostragem de 50 amostras h⁻¹. A exatidão e a precisão foram avaliadas por testes de recuperação com amostras enriquecidas e apresentaram resultados de 97 a 106% de recuperação e de 0,15 a 7,89% de desvio padrão relativo. Aplicou-se o método em amostras reais simultaneamente com o método normativo da acetilacetona, os resultados apresentaram equivalência estatística através do teste *t* pareado. O método desenvolvido mostrou-se apto a ser implantado em laboratórios de rotina, dentro de sua faixa de trabalho, atingindo o objetivo do trabalho.

ABSTRACT

A spectrophotometric method was developed by Flow Injection Analysis (FIA) system for determination of formaldehyde in aqueous extracts, in order to obtain a higher sampling rate and analytical accuracy in the estimation of environmental formaldehyde emission from reconstituted wood panels, according technical standards. Conditions were studied and the feasibility of coupling the technique to normative spectrophotometric method of acetylacetone, and the optimum operation conditions for the FIA spectrophotometric method of inhibition by formaldehyde of the reaction brilliant green and sulfite. By studying the variation of the absorbance signal *versus* time and temperature for the reaction of acetylacetone, and an attempt to coupling to FIA showed the impossibility of use the method with the normative approach. The configuration of the FIA system was available, studying conditions of wavelength, pH and temperature for application of the method of inhibiting the reaction brilliant green - sulfite. The optimized instrumental conditions obtained were: temperature of 50 °C, flow rate of 3.0 ml min⁻¹ and sample volume of 200 µL. The present method was validated through studies of selectivity, working range, linearity, sensitivity, precision and accuracy, with linear response range from 0.20 to 3.00 mg L⁻¹, detection limit of 0.02 mg L⁻¹, quantification limit of 0.08 mg L⁻¹ and sampling rate of 50 samples h⁻¹. The accuracy and precision were evaluated by recovery tests with spiked samples and found 97 to 106% of recovery and relative standard deviation (RSD) of 0.15 to 7.89%. The method was applied to real samples simultaneously with the normative method of acetylacetone, and the results showed statistical equivalence using the paired *t*-test. The method developed showed to be suitable to be implemented in routine laboratories within its operating range, reaching the main goal.

1 INTRODUÇÃO

1.1 A madeira e a utilização de adesivos

Desde o início da civilização humana, a madeira é utilizada pelo homem como lenha, na confecção de móveis e utensílios diversos, como meio de transporte, nas habitações, entre outros (REMADE, 2003). O uso de adesivos remonta há alguns milhares de anos (IWAKIRI, 2005). Seu desenvolvimento ganhou impulso com o avanço da área da química, surgindo as primeiras resinas sintéticas como a fenol-formaldeído (1929), a uréia-formaldeído (1931), a melamina-formaldeído (final dos anos 30) e a resorcina-formaldeído (1943) (IWAKIRI, 2005). Posteriormente apareceram os adesivos termoplásticos como acetato polivinílico, látex e epóxi. Os processos de laminação, colagem e de redução em pequenos elementos de madeira sólida, propiciaram o surgimento dos painéis de madeira reconstituída, produto resultante da colagem de lâminas, partículas, ou fibras de madeira sob temperatura e pressão. Entre os tipos de painéis se destacam: os laminados, constituídos por lâminas contínuas de madeira coladas, sobrepostas em camadas de sentido de veio oposto (compensado) ou de sentido de veio paralelo (LVL – *Laminated Veneer Lumber*); os colados lateralmente (EGP – *Edge Glued Panels*) constituídos por sarrafos colados pelas bordas; os de lascas orientadas (OSB - *Oriented Strand Board*); os de partículas (aglomerado, MDP - *Medium Density Particleboard*); e os de fibras de madeira (MDF - *Medium Density Fibreboard*), HDF (*High Density Fibreboard*). Todos colados com resinas à base de formaldeído (REMADE, 2003; IWAKIRI, 2005; KIM *et al.*, 2006).

Com ponto de ebulição em $-19,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (NIOSH, 1994), o formaldeído é tóxico aos humanos em altas concentrações (DL_{50} oral para ratos de $0,8\text{ g kg}^{-1}$). Existe suspeita de que seja carcinogênico em baixas concentrações (KHODER *et al.*, 2000; KIM *et al.*, 2006).

Aplicados desde estruturas em edificações até ao mobiliário em ambientes internos, os painéis são revestidos de diversas formas. Apesar do revestimento, o formaldeído pode ser emitido possibilitando irritação ao trato respiratório, olhos e pele em pessoas, potencializada quando em ambientes fechados (KHODER *et al.*, 2000; REMADE, 2003; IWAKIRI, 2005). A emissão é classificada através de limites estabelecidos por países que utilizam painéis (KIM *et al.*, 2006; RISHOLM-SUNDMAN *et al.*, 2007). Para a quantificação foram normatizados métodos analíticos (RISHOLM-SUNDMAN *et al.*, 2007). A Tabela 1 apresenta classificações, limites de emissão e métodos estabelecidos no Brasil, Comunidade Européia (CE) e Japão.

Tabela 1. Classificação de emissão de formaldeído em painéis de madeira reconstituída no Brasil, Comunidade Européia (CE) e Japão.

País ou bloco	Tipo de painel	Normas de emissão de formaldeído		Classificação		LQ exigido no extrato (mg L ⁻¹)	
		Classificação	Quantificação	Classe	Concentração de formaldeído		
Brasil	Aglomerado	ABNT NBR 14810-2	ABNT NBR 14810-3	E1	≤ 8 mg/100 g	0,75	
				E2	> 8 mg/100 g e ≤ 30 mg/100 g		
				E3	> 30 mg/100 g e ≤ 60 mg/100 g		
	MDF	ABNT NBR 15316-2	ABNT NBR 15316-3	E1	≤ 8 mg/100 g		
E2				> 8 mg/100 g e ≤ 30 mg/100 g			
CE	Aglomerado, OSB, MDF (não revestidos)	EN 13986	EN 120	E1	≤ 8 mg/100 g	0,75	
				E2	> 8 mg/100 g e ≤ 30 mg/100 g		
	Compensado, painéis de madeira sólida, LVL (não revestidos)		EN 717-2	E1	≤ 3,5 mg m ⁻² h ⁻¹ ou ≤ 5 mg m ⁻² h ⁻¹ dentro de 3 dias após a produção	0,30	
				E2	> 3,5 mg m ⁻² h ⁻¹ e ≤ 8 mg m ⁻² h ⁻¹ ou > 5 mg m ⁻² h ⁻¹ e ≤ 12 mg m ⁻² h ⁻¹ dentro de 3 dias após a produção		
				Aglomerado, OSB, MDF, compensado, painéis de madeira sólida, chapa dura, LVL (revestidos)	E1		≤ 3,5 mg m ⁻² h ⁻¹
					E2		> 3,5 mg m ⁻² h ⁻¹ e ≤ 8 mg m ⁻² h ⁻¹
Japão	Aglomerado	JIS A 5908	JIS A 1460	F*****	Média ≤ 0,3 mg L ⁻¹	0,30	
				F***	Média ≤ 0,5 mg L ⁻¹		
	MDF	JIS A 5905		F**	Média ≤ 1,5 mg L ⁻¹		
				Compensado	JAS 233		F*****
	F***	Média ≤ 0,5 mg L ⁻¹					
	F**	Média ≤ 1,5 mg L ⁻¹					
	F*	Média ≤ 5,0 mg L ⁻¹					

Nota: As classes E1 e F***** são as que caracterizam o produto como de menor emissão de formaldeído ao ambiente.

1.2 Métodos de extração de formaldeído em painéis de madeira reconstituída

Os métodos normativos para extração de formaldeído são baseados na sua alta solubilidade em água (maior que 55%) (MERCK, 2006) e visam avaliar a emissão do formaldeído ou seu potencial ao ambiente pelo painel, conforme exigência da norma de classificação correspondente à cada tipo de painel. Dessa forma, são obtidos extratos aquosos, sendo a determinação de formaldeído realizada por espectrofotometria de absorção molecular (ABNT NBR 14810-3, 2006; ABNT NBR 15316-3, 2009; ASTM D 5582, 2000; EN 120, 1992; EN 717-2, 1995; EN 717-3, 1996; JIS A 1460, 2001, JAS 233, 2003).

1.2.1 Métodos utilizando dessecador (*desiccator*) e frasco

A norma européia EN 717-3, 1996, a norte-americana ASTM D 5582, 2000 e as japonesas JAS 233, 2003 e JIS A 1460, 2001 apresentam o mesmo princípio de extração baseado na absorção em meio aquoso do gás formaldeído emitido, consistindo basicamente em se manter corpos-de-prova na presença de água deionizada, sem contato direto, em ambiente hermeticamente fechado. A Figura 1 mostra a operação em dessecador para extração, e a Tabela 2 apresenta o objetivo e as condições de extração destes métodos.



Figura 1. Disposição dos corpos-de-prova usando dessecador para extração. (Foto do autor).

Tabela 2. Usos e condições de extração de formaldeído dos métodos citados nas normas ASTM D 5582, 2000; EN 717-3, 1996, JIS A 1460, 2001 e JAS 233, 2003.

Norma	ASTM D 5582	EN 717-3	JIS A 1460 // JAS 233	
Objetivo em relação à emissão	Indicativa - Controle de produção	Indicativa - Controle de produção	Classificação da emissão	
Recipiente hermético	Dessecador	Frasco	Dessecador	
Tempo de extração	2 h ± 1 min	3 h ± 1 min	24 h ± 5 min // 24 h	
Temperatura de extração (°C)	24,0 ± 0,6	40,0 ± 1,0	20,0 ± 0,5 // 20,0 ± 1	
Posição da água	Dentro de frasco aberto acima dos corpos-de-prova	Diretamente no fundo do frasco	Dentro de frasco aberto abaixo dos corpos-de-prova	
Volume de água (mL)	25	50	300 ± 1	
Corpos de prova	Tamanho (cm) (largura X comprimento)	7,0 ± 0,2 x 12,7 ± 0,2	2,5 x 2,5	5,0 ± 0,1 x 15,0 ± 0,1
	Número utilizado por extração	8	Suficiente para obter massa total mais próxima de 20 g sem ultrapassar este valor	Suficiente para obter área total mais próxima de 1800 cm ² // 10
	Selagem das bordas	Sim	Não	Não
	Posição no recipiente hermético	Arranjados de topo ao redor do dessecador	Amarrados e suspensos por elástico fixo no topo do frasco	Arranjados de topo ao redor do dessecador

1.2.2 Método utilizando câmara com ar circulante (*Gas Analysis*)

A norma europeia EN 717-2, 1995 descreve o método chamado *Gas Analysis*, que faz uso de câmara com ar circulante e que também se baseia na absorção em meio aquoso do formaldeído emitido pelo painel.

O equipamento aplica ar circulante isento de formaldeído, com umidade relativa de $2 \pm 1 \%$, a uma taxa de $60 \pm 3 \text{ L h}^{-1}$, em uma câmara fechada aquecida a $60 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ com pressão interna de 1000 a 1200 Pa, na qual coloca-se o corpo-de-prova de dimensões de 40 cm de comprimento por 5 cm de largura pela espessura do painel, cujas bordas estão seladas com fita adesiva de alumínio.

O formaldeído emitido pelas peças se mistura ao ar da câmara, que borbulha em 2 frascos lavadores em linha contendo 20 mL de água deionizada cada. O equipamento possui 4 pares de frascos lavadores, um para cada hora, totalizando 4 horas para completar as extrações de um corpo-de-prova. Ao término de cada hora o conteúdo do par de frascos lavadores é quantitativamente misturado, transferido e avolumado em balão volumétrico de 250 mL, obtendo-se o extrato da respectiva hora. A quantificação do formaldeído presente nos extratos é realizada pelo método da acetilacetona (NASH, 1953). Os resultados de formaldeído em cada hora são calculados considerando sua concentração no extrato, seu volume final e a área de exposição do corpo-de-prova. A emissão de formaldeído tende a ser menor na primeira hora, pois o corpo-de-prova sofre aquecimento até atingir a temperatura de 60 °C. O resultado final é a média dos resultados da segunda, terceira e quarta horas, a menos que o resultado da primeira hora seja maior ou igual ao resultado máximo dentre os outros, então o valor final será a média dos resultados de todos os 4 extratos. O valor final de formaldeído é expresso em $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$.

1.2.3 Método utilizando aparelho *Perforator*

Esse método visa extrair o conteúdo de formaldeído do interior dos painéis (EN 120, 1992; ABNT NBR 14810-3, 2006; ABNT NBR 15316-3, 2009). A extração é realizada a quente, sendo colocados aproximadamente 110 g de corpos-de-prova de 2,5 cm por 2,5 cm em contato com 600 mL de tolueno em balão de fundo redondo sobre manta de aquecimento acoplado na base do aparelho chamado *Perforator*. Quando o sistema atinge a temperatura do ponto de ebulição do tolueno (110,8 °C) (MERCK, 2006), o formaldeído presente nos corpos-de-prova é extraído e os vapores são levados até o condensador no topo do aparelho, onde se condensam sobre um funil que possui em sua base um dispersor imerso em um litro de água deionizada presente no aparelho. Devido ao tolueno ser menos denso que a água e à maior solubilidade do formaldeído em água, este migra das pequenas gotículas de tolueno geradas pelo dispersor para a fase aquosa. Este processo é mantido por 2 horas contadas a partir da formação das primeiras gotículas. Ao seu término é desligado o aquecimento, aguardando-se o resfriamento do sistema à temperatura ambiente. O extrato é retirado para balão volumétrico de 2000 mL, juntando-se a este a água do frasco de segurança e duas lavagens de 200 mL de água deionizada cada. O extrato final é obtido aferindo-se o volume do balão de 2000 mL com água deionizada.

A quantificação do formaldeído presente no extrato obtido é realizada pelo método

da acetilacetona (NASH, 1953). O resultado de cada extração é calculado considerando a concentração de formaldeído no extrato, seu volume final, a massa utilizada de corpos-de-prova e o teor de umidade presente no painel. O valor final de formaldeído emitido é expresso em mg de formaldeído / 100 g de material seco, sendo a média de dois extratos cujos resultados não desviem em mais de 20% em relação ao maior valor. A Figura 2 apresenta os diagramas esquemáticos dos sistemas extratores conforme normas européias.

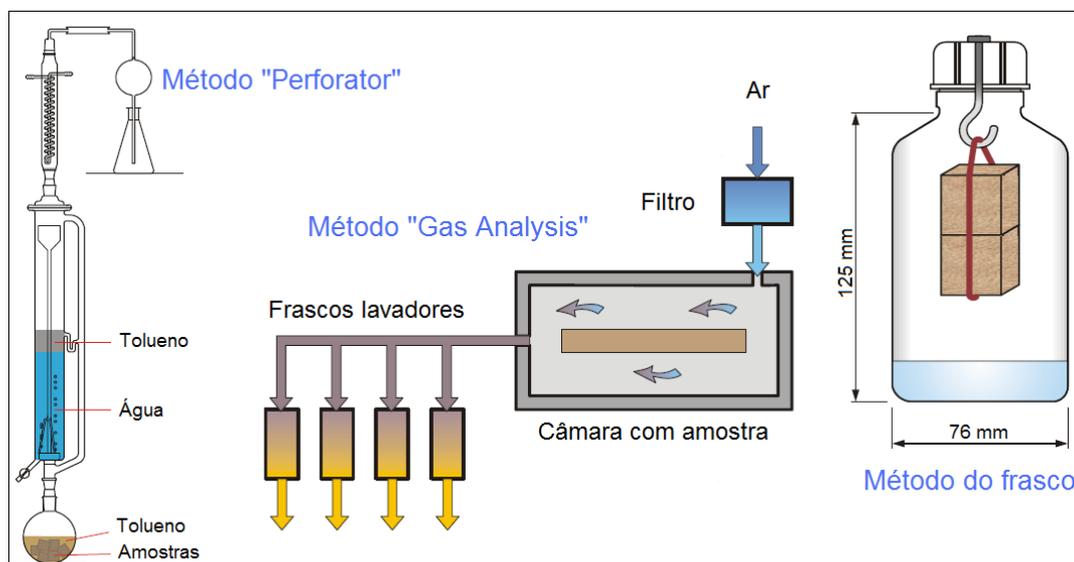


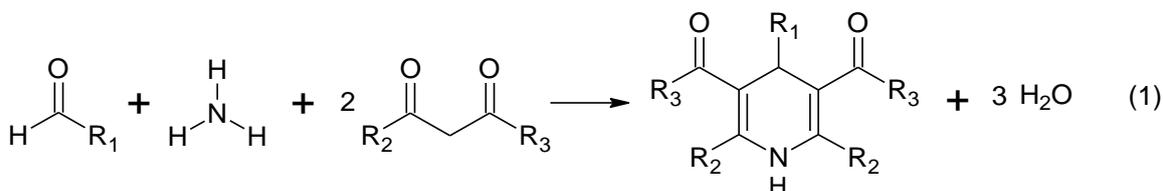
Figura 2. Sistemas extratores conforme normas européias. (Adaptado da referência MARUTZKY, 2008).

1.3 Métodos analíticos para quantificação de formaldeído

A quantificação de formaldeído pode ser conduzida por diversos métodos analíticos:

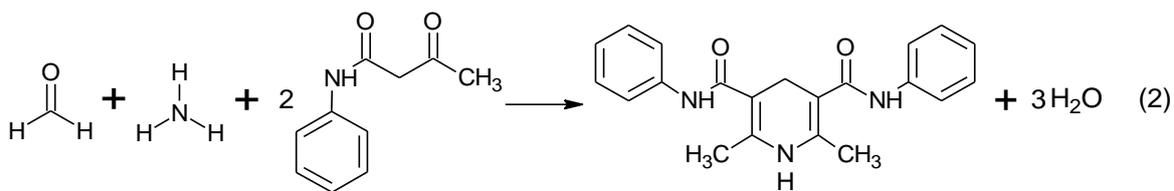
- i*) Métodos eletroanalíticos - empregando técnicas voltamétricas (CHAN e XIE, 1997), amperométricas (TOMCIK *et al.*, 2003), polarográficas (ZHANG *et al.*, 2002) e potenciométricas (KORPAN *et al.*, 2000);
- ii*) Métodos baseados na técnica de cromatografia em fase gasosa (UTTERBACK *et al.*, 1984; VELIKONJA *et al.*, 1995) ou utilizando processo de derivatização pré e pós-coluna seguida por separação com cromatografia em fase líquida de alta eficiência (HPLC) acoplada à detectores na região do UV, sendo a derivatização por 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) usual (LEVIN *et al.*, 1986; LIPARI e SWARIN, 1985; LOWE *et al.*, 1981; TANNER e MENG, 1984). Cita-se ainda a derivatização com acetilacetona, que é baseada na reação genérica de Hantzsch, apresentada na equação 1, que envolve a ciclização de

aldeído, amônia e β -dicetona para formar um derivado de dihidropiridina, no caso 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL) (JONES *et al.*, 1999) e a derivatização utilizando o etil-3-oxobutanoato com amônia (BURINI e COLI, 2004);



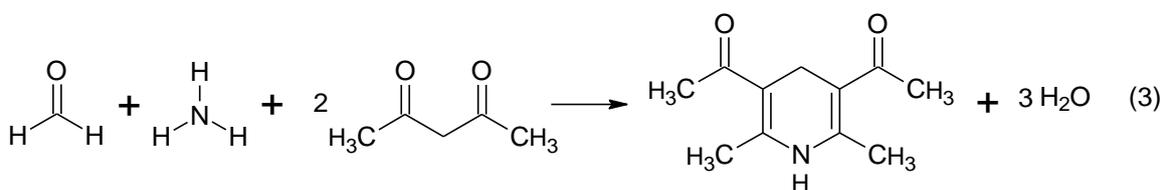
iii) Métodos enzimáticos em combinação com técnica de espectrofotometria de absorção molecular (HO e RICHARDS, 1990; HO e SAMANIFAR, 1988);

iv) Métodos de espectroscopia de fluorescência molecular utilizando reações do formaldeído: com hidralazina produzindo o composto S-triazol-3,4-a-ftalazina que emite fluorescência em comprimento de onda de 389 nm quando excitado a 236 nm, com limite de detecção (LD) de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (HELALEH *et al.*, 2001); com Fluoral P (ácido acético, acetilacetona e acetato de amônio) produzindo 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL), que emite fluorescência a 510 nm quando excitado a 410 nm, com LD de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (PINHEIRO *et al.*, 2004); com 3,4-diaminoanisol produzindo composto que fluoresce a 324 nm quando excitado a 294 nm, com LD de $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ (GIROUSI *et al.*, 1997). Existem também métodos de fluorescência acoplados à FIA utilizando reações do formaldeído: com acetilacetona, ácido acético e acetato de amônio formando DDL que fluoresce conforme dados já citados, com LD de 55 ng L^{-1} (LARGIUNI *et al.*, 2002); com 5,5-dimetilciclohexano-1,3-diona e acetato de amônio para formar composto fluorescente cujo comprimento de onda de excitação é 395 nm e de emissão é 463 nm, com LD de $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$ e frequência de amostragem de 20 amostras h^{-1} (SAKAI *et al.*, 2002); com acetoacetanilida, cuja reação está descrita na equação 2 e também é baseada na reação de Hantzsch, onde duas moléculas de acetoacetanilida reagem, uma com formaldeído e a outra com amônia para formar um intermediário do tipo enamina, que por uma ciclodesidratação produz um derivado de dihidropiridina com fluorescência em 470 nm quando excitado em 370 nm, com LD de $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$ e frequência de 15 amostras h^{-1} (LI *et al.*, 2007). Os métodos que utilizam esta técnica são altamente sensíveis (SKOOG *et al.*, 2002; SKOOG *et al.*, 2006).



ν) Métodos envolvendo a técnica de espectrofotometria de absorção molecular nas regiões do ultravioleta e visível, provavelmente a técnica mais empregada nos laboratórios químicos e clínicos em todo o mundo, sendo muito utilizada em análises quantitativas de muitas espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas (SKOOG *et al.*, 2006). Essa técnica é frequentemente acoplada à FIA.

Dentre os diversos métodos para quantificação de formaldeído que aplicam a técnica espectrofotométrica, o mais utilizado nas normas citadas é o da acetilacetona (NASH, 1953; EN 120, 1992; EN 717-2, 1995; EN 717-3, 1996; JIS A 1460, 2001; ABNT NBR 14810-3, 2006; ABNT NBR 15316-3, 2009). Nash desenvolveu o método baseando-se na reação de Hantzsch (NASH, 1953). A reação é descrita na equação 3, na qual o formaldeído reage com amônia e com acetilacetona formando 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL). O tempo de reação é de cerca de uma hora e quinze minutos, podendo ser diminuído com aumento da temperatura. A espécie formada é determinada por absorção molecular no comprimento de onda de 412 nm, sendo o método específico para formaldeído (EN 120, 1992; EN 717-2, 1995; EN 717-3, 1996).



Recomendado pelo “The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)”, o método espectrofotométrico do ácido cromotrópico (3M COMPANY, 2002; ASTM D 5582, 2000; NIOSH, 1994) gera composto com absorção em 580 nm. Sua realização requer cuidados por utilizar ácido sulfúrico concentrado e temperatura de 90°C. O tempo total considera quinze minutos de aquecimento mais o tempo necessário para resfriamento, cerca de uma a duas horas. Este método não é aplicável em amostras biológicas, devido à degradação das amostras pelas suas condições de operação, motivo pelo qual Nash (1953) desenvolveu o método da acetilacetona. Com o intuito de diminuir a

periculosidade decorrente do manuseio de ácido sulfúrico a quente, foram desenvolvidos métodos propondo alterações: trocando-se o ácido sulfúrico por ácido clorídrico junto com peróxido de hidrogênio (FAGNANI *et al.*, 2003) ou por ácido fosfórico junto com peróxido de hidrogênio (GIGANTE *et al.*, 2004).

Na Tabela 3 são apresentados parâmetros de mérito de alguns métodos de determinação de formaldeído por espectrofotometria de absorção molecular.

Tabela 3. Parâmetros de mérito - métodos por espectrofotometria de absorção molecular.

Referência	Reação	LD (mg L ⁻¹)	Faixa (mg L ⁻¹)	DPR (%) / concentração de formaldeído (mg L ⁻¹)
EN 120, 1992 EN 717-2, 1995	Acetilacetona	-	0,15 a 15	-
ENSAFI e ABASSI, 1999	Catalítica Bromato - Azul cresol brilhante	0,003	0,005 a 2300	0,1 / 1,5
AFKHAMI e REZAEI, 1999	Inibição Sulfito – Verde Malaquita	0,007	0,014 a 0,700	1,2 / 0,14
ABBASI <i>et al.</i> , 2007	Catalítica Bromato – Verde Janus	0,0015	0,003 a 2,5	2,3 / 1,0

1.4 Sistemas de Análise por Injeção em Fluxo (FIA)

Os sistemas FIA foram originados na metade da década de 1970 a partir de procedimentos de fluxo segmentado, muito utilizados em análises de rotina para diagnóstico médico de vários compostos em amostras de sangue e urina. Nestes procedimentos a amostra é conduzida a um detector através de um tubo pela passagem de solução aquosa intercalada com bolhas de ar, cuja finalidade é a de prevenir a dispersão excessiva da amostra, realizando por turbulência a mistura entre amostras e reagentes e lavando as paredes do tubo para evitar contaminação entre amostras sucessivas. Porém, os criadores dos sistemas FIA observaram que os problemas gerados pela dispersão e pela contaminação poderiam ser praticamente eliminados num sistema ausente de bolhas de ar, conseguindo-se a mistura de amostras e reagentes facilmente, produzindo maiores velocidades de análise, melhora no tempo de resposta, tempos muito menores para desligar

e ligar o sistema e equipamento de confecção mais simples e de uso mais flexível (SKOOG *et al.*, 2006; RŮŽIČKA e HANSEN, 1988; KARLBERG e PACEY, 1989; TROJANOWICZ, 2000).

Um sistema FIA consiste basicamente de um sistema de propulsão, de um injetor, de uma bobina de reação e de um sistema de detecção. A Figura 3 mostra um esquema básico das partes componentes do sistema FIA.

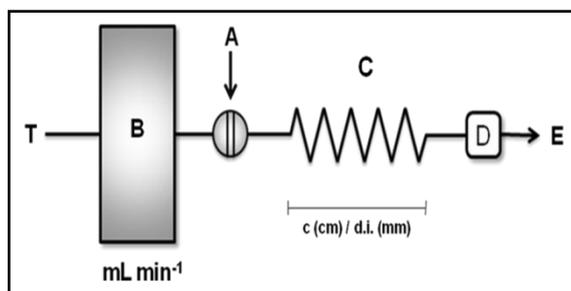


Figura 3. Diagrama básico de um sistema para Análise por Injeção em Fluxo (FIA). T: solução transportadora, B: sistema de propulsão (bomba peristáltica), A: alça de amostragem e injetor, C: bobina de reação, D: detector e E: efluente. (Adaptado da referência KARLBERG e PACEY, 1989).

A solução transportadora (T) passa por um tubo de polietileno ou de tetrafluoretileno (PTFE) de diâmetro interno de 0,5 a 0,8 mm, carregando volumes de amostra da ordem de 20 a 200 μL . Por produzir fluxo relativamente livre de pulsos, normalmente se emprega uma bomba peristáltica como sistema propulsor (B). Esta consiste de um suporte em meia lua que comprime, através de uma mola, um tubo plástico flexível contra cilindros dispostos em configuração circular sobre um eixo conectado a um motor, fazendo com que pelo menos metade dos cilindros esteja comprimindo o tubo em determinado instante, forçando assim um fluxo contínuo de líquido. A vazão é controlada pela velocidade do motor e pelo diâmetro interno do tubo plástico. Gás sob pressão, bomba de aquário, ou ainda manter-se a solução transportadora em nível mais elevado utilizando-se o fluxo da solução por gravidade, também podem ser utilizados como sistemas propulsores (SKOOG *et al.*, 2002; SKOOG *et al.*, 2006; RŮŽIČKA e HANSEN, 1988; KARLBERG e PACEY, 1989; TROJANOWICZ, 2000).

O injetor deve fazer com que a amostra seja injetada rapidamente como um pulso, não perturbando o fluxo da solução transportadora. Um injetor de amostra (A) típico consiste em uma válvula com duas vias em 90° que permite a passagem da amostra por uma via de volume conhecido (alça de amostragem) e da solução transportadora pela outra,

ao girar-se a válvula trocam-se as vias fazendo com que um volume definido de amostra seja carregado pela solução transportadora que pode ser água deionizada, solução tampão, ou mesmo conter um reagente em sua composição, o qual irá reagir com a amostra. Esse reagente pode também ser transportado em paralelo à solução transportadora, reagindo com a amostra ao entrar em contato por uma confluência das vias. Nesse caso é necessário o uso de uma bobina de reação (C), cuja configuração mais comum é a de um tubo enrolado em um bastão, possibilitando picos mais simétricos do que em outras configurações por aumentar a dispersão axial e a mistura radial da amostra e do reagente, permitindo tempo necessário para o desenvolvimento da reação. Após passar pela bobina de reação a zona de amostra segue até o sistema de detecção (D), que geralmente emprega espectrofotometria de absorção molecular, com a utilização de uma célula ou cubeta própria para trabalhar sob condições de injeção em fluxo (SKOOG *et al.*, 2002; SKOOG *et al.*, 2006; RŮŽIČKA e HANSEN, 1988; KARLBERG e PACEY, 1989; TROJANOWICZ, 2000; ROCHA *et al.*, 2000).

Em um dispositivo FIA, logo após a injeção, forma-se uma zona de amostra com perfil de concentração retangular. Seguindo sua trajetória no tubo, a zona sofre dispersão e sua forma se altera sendo determinada por dois fenômenos: a convecção, que se origina da maior velocidade do fluxo laminar central do fluido em relação à velocidade do fluxo adjacente às paredes, gerando uma forma parabólica; e a difusão, que pode ser perpendicular (radial) ou paralela (longitudinal) à direção do fluxo, propiciando uma forma oval, sendo a difusão radial bem mais significativa que a difusão longitudinal e responsável pela retirada do analito das paredes do tubo, evitando a contaminação entre amostras. As condições dos sistemas FIA normalmente envolvem dispersões por convecção e por difusão radial simultaneamente (SKOOG *et al.*, 2002; SKOOG *et al.*, 2006; RŮŽIČKA e HANSEN, 1988; KARLBERG e PACEY, 1989; TROJANOWICZ, 2000).

A dispersão D pode ser determinada através da injeção de uma solução corante de concentração conhecida C_0 , de sua medida de absorbância na célula em fluxo e da obtenção da concentração C através da Lei de Beer por correspondência na curva analítica. Assim, a dispersão é definida pela equação 4:

$$D = \frac{C_0}{C} \quad (4)$$

Conforme o valor da dispersão, ela pode ser classificada em limitada (de 1 a 3),

média (de 3 a 10) e alta (acima de 10), existindo métodos nos três tipos de dispersão. A dispersão limitada é mais utilizada em métodos que dependem de alta velocidade de alimentação como absorção e emissão atômica em chama ou de plasma indutivamente acoplado (SKOOG *et al.*, 2002; SKOOG *et al.*, 2006; RŮŽIČKA e HANSEN, 1988; KARLBERG e PACEY, 1989; TROJANOWICZ, 2000; ROCHA *et al.*, 2000).

A dispersão de um sistema FIA é dependente de três variáveis inter-relacionadas e que podem ser controladas: volume de amostra, comprimento do sistema e vazão. Para um determinado sistema, a dispersão tende à unidade quando se fixa o comprimento e a vazão aumentando-se o volume de amostra e tende ao infinito aumentando-se a vazão com comprimento e volume fixos ou aumentando-se o comprimento com volume e vazão fixos. Uma dispersão no valor unitário indica que a amostra não se mistura com a solução transportadora ou com os reagentes, portanto não sofre diluição, enquanto que uma dispersão infinita indica que a amostra se dilui a uma concentração tendendo a zero. Em todos os casos, mantendo as demais variáveis fixas, o tempo de resposta aumentará com o aumento do volume e com o aumento do comprimento e diminuirá com o aumento da vazão (SKOOG *et al.*, 2002; SKOOG *et al.*, 2006; RŮŽIČKA e HANSEN, 1988; KARLBERG e PACEY, 1989; TROJANOWICZ, 2000; ROCHA *et al.*, 2000).

O diagrama mostrado na Figura 3 da página 10 representa a configuração mais simples para a utilização do sistema FIA; contudo um grande número de possibilidades são apresentadas na literatura, com especial destaque para RŮŽIČKA / HANSEN (RŮŽIČKA e HANSEN, 1988), TROJANOWICZ (TROJANOWICZ, 2000) e KARLBERG / PACEY (KARLBERG e PACEY, 1989). Além do acoplamento mais comum com a técnica espectrofotométrica, esses trabalhos relatam um grande número de publicações disponíveis na literatura com outros sistemas de detecção, dentre os quais se podem destacar as técnicas voltamétricas, potenciométricas e espectrometria de absorção atômica (AAS) (SKOOG *et al.*, 2002; SKOOG *et al.*, 2006; RŮŽIČKA e HANSEN, 1988; KARLBERG e PACEY, 1989; TROJANOWICZ, 2000; ROCHA *et al.*, 2000).

Visando o aprimoramento do sinal analítico para emprego de FIA acoplado com as técnicas analíticas citadas, algumas variáveis devem ser estudadas, a fim de propiciar os melhores limites de quantificação possíveis. Dentre tais variáveis, pode-se citar: *i*) vazão da solução transportadora, *ii*) comprimento da bobina de reação, *iii*) volume de amostra; além da concentração de reagentes, pH e força iônica do meio.

1.5 Método espectrofotométrico acoplado à FIA pela inibição da reação verde brilhante – sulfito

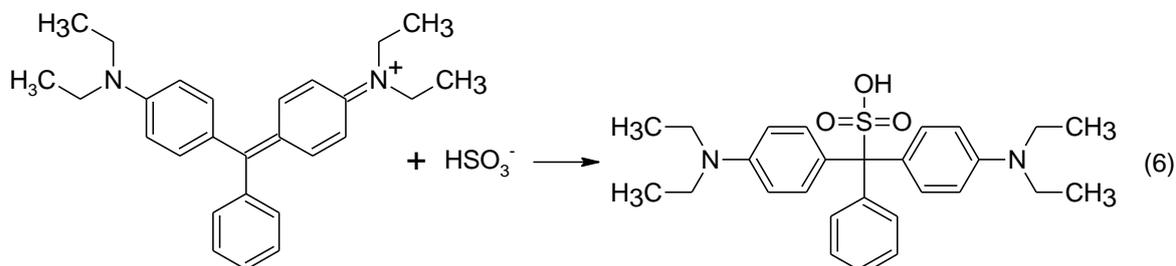
A Tabela 4 apresenta alguns métodos de quantificação de formaldeído por espectrofotometria de absorção molecular acoplada à FIA que podem ser utilizados nos extratos obtidos conforme os métodos de extração apresentados.

Tabela 4. Parâmetros de mérito – Métodos de quantificação de formaldeído por espectrofotometria de absorção molecular acoplada à análise por injeção em fluxo.

Referência	Reação	LD (mg L ⁻¹)	Faixa (mg L ⁻¹)	Frequência de amostragem (amostras h ⁻¹)	DPR (%) / concentração de formaldeído (mg L ⁻¹)
SAFAVI e ENSAFI, 1991	Inibição Verde Brilhante - Sulfito	0,02	0,04 a 3	35 ± 5	0,2 / 1,0
ZHANG <i>et al</i> , 2004	Catalítica Bromato - Cristal violeta	0,007	0,018 a 1400	15	1,2 / 1,0
					2,3 / 0,1
ENSAFI e NAZEMI, 2007	Catalítica Bromato – Vermelho pirogalol	0,36	0,47 a 40	30 ± 5	3,9 / 2,5
					2,1 / 5,0
					0,7 / 20
LI <i>et al</i> , 2008	Metil acetoacetato	0,0015	0,0075 a 0,6	21	1,2 / 0,15

O método baseado na inibição da reação verde brilhante - sulfito diferencia-se como potencial alternativa para atender a demanda por ensaios em extratos aquosos de laboratórios de rotina. Este potencial é em decorrência de atender ao menor limite de quantificação exigido para classificação de 0,3 mg L⁻¹, de possuir a maior frequência de amostragem (35 ± 5 amostras h⁻¹) e apresentar a melhor precisão (0,2% de desvio padrão relativo) dentre os métodos da Tabela 4. Contudo, o maior valor de concentração da faixa (3 mg L⁻¹) está abaixo do maior valor de 15 mg L⁻¹ estabelecido no método normativo da acetilacetona, o que pode ser contornado com o acoplamento de um sistema FIA de diluição para a quantificação em extratos com concentrações superiores a 3,0 mg L⁻¹ (EN 120, 1992; EN 717-2, 1995; EN 13986, 1996).

Neste método, uma solução de corante verde brilhante é descorada em fluxo por uma solução de sulfito através do ânion hidrogenossulfito conforme as equações 5 e 6.



A adição prévia de formaldeído no sistema em fluxo inibe a reação da equação 6 através das reações com bissulfito e com sulfito formando o aduto α -hidroximetassulfonato (OLIVEIRA e VIEIRA, 2006) de acordo com as equações 7 e 8.



Assim, o analito consome HSO_3^- e SO_3^{2-} no sistema, diminuindo suas concentrações e conseqüentemente o descoramento da solução de verde brilhante é atenuado, produzindo aumento no sinal de absorvância devido ao aumento na concentração de verde brilhante resultante. O sinal de absorvância obtido é diretamente proporcional à concentração de formaldeído adicionada (SAFAVI e ENSAFI, 1991).

1.6 Justificativa

Os ensaios normativos apresentados para atender as classificações de emissão de formaldeído geram extratos aquosos cujo conteúdo do analito é instável devido à sua polimerização a paraformaldeído (VOGEL, 1992); sendo portanto recomendável sua preservação ou brevidade na quantificação. Laboratórios que realizam simultaneamente diversos destes ensaios têm considerável demanda, originada tanto pela variedade de fontes de extratos como pela necessidade da brevidade citada. Esta demanda depende da capacidade instalada do laboratório, porém pode-se estimar um número de 36 extratos

diários para um laboratório que possua um aparelho gas analysis de extração (8 extratos diários), seis aparelhos Perforator (12 extratos diários) e 8 dessecadores (16 extratos diários). Ressalta-se que para atender esta demanda pelo método espectrofotométrico convencional são estimadas 72 quantificações, trabalhando-se em duplicata (EN 120, 1992; EN 717-2, 1995; ASTM D 5582, 2000).

O estabelecimento de método de análise automatizado possibilita o atendimento à demanda de ensaios permitindo que os extratos sejam quantificados brevemente, diminuindo a necessidade de preservação. Nesse sentido, o presente trabalho visa atender a demanda através de um sistema de análise por injeção em fluxo propiciando boa frequência de amostragem, confiabilidade analítica e baixo consumo de amostras e reagentes, fortalecendo a utilização da química verde mesmo com o decorrente aumento no consumo de energia elétrica.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estabelecer, otimizar e validar método espectrofotométrico de absorção molecular acoplado ao sistema de injeção em fluxo (FIA), para a quantificação de formaldeído em extratos aquosos de processos de avaliação de sua emissão em painéis de madeira reconstituída, visando sua aplicação em laboratórios de rotina.

2.2 Objetivos específicos

Estudar e definir as condições instrumentais adequadas para a aplicação da técnica espectrofotométrica acoplada à FIA para a quantificação de formaldeído, empregando o processo de inibição da reação entre o verde brilhante e o sulfito pelo analito;

Validar o método analítico com base em orientações do INMETRO e/ou IUPAC;

Aplicar o método analítico desenvolvido em amostras reais;

Comparar os resultados obtidos entre o método utilizando FIA e o método espectrofotométrico normativo da acetilacetona.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Reagentes e padrões

Todos os reagentes usados foram de grau analítico de marcas como Sigma, Aldrich, Merck ou de qualidade similar. Os principais reagentes foram: formaldeído, iodo ressublimado, iodeto de potássio, iodato de potássio, tiosulfato de sódio pentahidratado, hidróxido de sódio, ácido sulfúrico, amido solúvel, corante verde brilhante, sulfito de sódio, hidrogenofosfato de sódio e dihidrogenofosfato de potássio. Utilizou-se água deionizada com resistividade de 18,2 MΩ cm para o preparo de todas as soluções. A solução padrão de formaldeído foi padronizada por iodometria de acordo com normas européias (EN 120, 1992; EN 717-2, 1995; EN 717-3, 1996), sendo a solução de tiosulfato de sódio padronizada com padrão primário de iodato de potássio (VOGEL, 1992).

3.2 Vidrarias e materiais

Foram utilizadas vidrarias de uso comum em laboratório de química analítica. Pipetas e balões volumétricos previamente calibrados foram utilizados para o preparo das soluções. Também foram utilizados tubos de PTFE, de Tygon, de PVC, de aço inox e de polietileno conforme especificações descritas nos métodos.

3.3 Equipamentos utilizados nos experimentos

- Bomba peristáltica variável de 8 canais marca Watson Marlow modelo 505S;
- Espectrofotômetro UV/VIS marca Perkin Elmer modelo Lambda 25;
- Banho termostatizado, marca Fanem;
- Injetor – comutador em acrílico adquirido no CENA-USP, Piracicaba, SP;
- Potenciômetro marca Logen Scientific modelo LS-300;
- Cubeta de fluxo, caminho ótico 10 mm, volume interno de 80 µL, marca Hellma;
- Cubetas de vidro ótico, caminho ótico 10 mm, marca Perkin Elmer;
- Confluências em “T” de polietileno;
- Bureta automática de 50 mL, marca Jencons;
- Balança analítica marca Bioprecisa, com precisão de 0,1 mg;

- Degaseificador de solventes em linha, para cromatografia em fase líquida de alta eficiência (HPLC) modelo LC 1460 da marca GBC;
- Micropipeta regulável de 100 a 1000 µL, marca Nahita;
- Micropipetas reguláveis de 500 a 5000 µL e de 1000 a 10000 µL, marca Brand;
- Deionizador de água, marca Permuton.

3.4 Métodos

3.4.1 Padronização de solução de formaldeído aproximadamente 1000 mg L⁻¹

A solução padrão de formaldeído utilizada nos experimentos foi preparada diluindo-se cerca de 2,5 g de solução concentrada de formaldeído (35 a 40% v/v) com água deionizada para 1000 mL em balão volumétrico e foi padronizada por iodometria com solução padrão de tiosulfato de sódio em concentração 0,1 mol L⁻¹ (EN 120, 1992; EN 717-2, 1995; EN 717-3, 1996). Esta solução foi padronizada com iodato de potássio adicionando-se iodeto de potássio em meio ácido, utilizando-se solução de amido como indicador no ponto final da titulação (VOGEL, 1992).

Um volume de 20 mL da solução de formaldeído foi misturado com 25 mL de solução de iodo em concentração 0,05 mol L⁻¹ e 10 mL de solução de hidróxido de sódio em concentração 1 mol L⁻¹, levando-se ao abrigo da luz. Após 15 minutos foram adicionados 15 mL de solução de ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹. O excesso de iodo foi então titulado com a solução de tiosulfato de sódio em concentração 0,1 mol L⁻¹ padronizada, utilizando-se solução de amido como indicador próximo ao ponto final. Um branco foi realizado em paralelo.

A concentração de formaldeído foi determinada pela equação 9.

$$C_{(\text{HCHO})} = \frac{(V_0 - V) \times 15 \times C_{\text{Tiosulfato}} \times 1000}{20} \quad (9)$$

Onde:

- $C_{(\text{HCHO})}$ é a concentração da solução padrão de formaldeído em mg L⁻¹;
- V_0 é o volume de solução de tiosulfato de sódio obtido no ensaio em branco, em mL;
- V é o volume de solução de tiosulfato de sódio obtido na titulação no teste em mL;
- $C_{\text{Tiosulfato}}$ é a concentração da solução de tiosulfato de sódio padronizada, em mol L⁻¹.

A padronização da solução foi realizada em triplicata, com validade de 7 dias para

o uso. Todas as soluções padrões utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir de diluições adequadas da solução padronizada.

3.4.2 Método espectrofotométrico de absorção molecular da acetilacetona – baseado na reação de Hantzsch

Utilizando-se de vidrarias limpas e secas, foi preparada uma curva analítica pipetando-se 10,0 mL de solução de formaldeído em concentrações de 0,15 mg L⁻¹, 0,30 mg L⁻¹, 0,60 mg L⁻¹, 0,75 mg L⁻¹, 1,50 mg L⁻¹, 3,00 mg L⁻¹, 7,50 mg L⁻¹ e 15,00 mg L⁻¹, preparadas a partir da solução padronizada conforme item 3.4.1, para frascos de vidro de 50 mL provido de tampa, sendo adicionados em cada frasco 10 mL de solução de acetato de amônio (200 g L⁻¹) (para gerar quantidade suficiente de amônia para a reação) e 10 mL de solução de acetilacetona (4 mL L⁻¹) com o auxílio de pipetas volumétricas, obtendo-se volume final de 30 mL. Os frascos foram fechados, agitados, aquecidos a 40 °C em banho maria por 15 minutos e resfriados ao abrigo da luz por 1 hora. Após este período foram determinadas as absorbâncias das soluções utilizando espectrofotômetro em comprimento de onda de 412 nm. Um ensaio em branco foi realizado em paralelo. O mesmo procedimento para os extratos foi conduzido, utilizando volume de 10,0 mL (EN 120, 1992; EN 717-2, 1995; EN 717-3, 1996; JIS A 1460, 2001; JAS 233, 2003). Foram avaliadas também as temperaturas de 22 °C e 60 °C.

Os resultados de concentração de formaldeído nos extratos foram obtidos através de cálculo de regressão linear dos sinais obtidos de acordo com a curva analítica utilizada.

3.4.3 Método espectrofotométrico da acetilacetona acoplado à FIA

Inicialmente foi estudado o possível acoplamento do método da acetilacetona à injeção em fluxo através da realização de experimento utilizando água deionizada como solução transportadora, solução padrão de formaldeído, solução de acetato de amônio (200 g L⁻¹) e solução de acetilacetona (4 mL L⁻¹), conforme configuração mostrada na Figura 4.

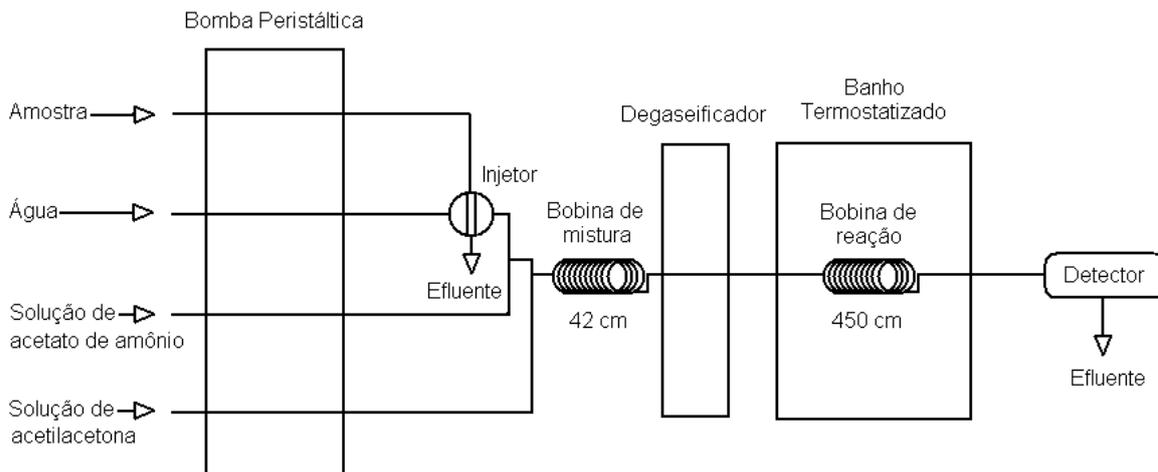


Figura 4. Diagrama do sistema FIA aplicado ao método da acetilacetona para a determinação de formaldeído.

Com o injetor na posição de preenchimento a amostra é propulsionada pela bomba peristáltica para a alça de amostragem seguindo ao efluente enquanto água deionizada é bombeada como solução transportadora, passando pelo injetor e entrando no sistema em fluxo.

Quando o injetor é colocado na posição de injeção, permite que a solução transportadora empurre a amostra presente na alça de amostragem para o sistema em fluxo, a via da amostra passa a seguir ao efluente, não fluindo mais pela alça de amostragem. Após toda a amostra deixar a alça, retorna-se o injetor para a posição de preenchimento, fazendo com que a amostra comece a preencher novamente a alça de amostragem empurrando a água presente para o efluente. Após a alça estar completamente preenchida com amostra o sistema está preparado para a próxima injeção.

A partir do injetor, a amostra encontra a solução de acetato de amônio (200 g L^{-1}) na primeira confluência em “T” e ambas se dirigem ao encontro da solução de acetilacetona (4 mL L^{-1}) na segunda confluência, todas então seguindo à bobina de mistura. Após este ponto a solução atravessa por um aparelho degaseificador para retirada de quaisquer gases dissolvidos, evitando interferências no detector decorrentes da formação de bolhas no sistema. O degaseificador faz com que a solução passe através de tubos especiais constituídos por membrana plástica porosa (por exemplo PTFE), situados dentro de uma câmara que produz vácuo parcial. Os gases dissolvidos são retirados da solução atravessando a membrana porosa e sendo expurgados pela saída da câmara que está conectada à bomba produtora de vácuo (AGILENT TECHNOLOGIES).

Na sequência a solução é encaminhada para a bobina de reação imersa em banho termostático, seguindo para a cubeta de fluxo na qual é determinada a absorvância em comprimento de onda de 412 nm e posteriormente segue ao efluente.

3.4.4 Método espectrofotométrico acoplado à FIA pela inibição da reação verde brilhante – sulfito

Esse método foi conduzido com base na configuração descrita no artigo de Safavi e Ensafi (1991), alterando-se os comprimentos das bobinas de reação conforme diagrama da Figura 5. Utilizaram-se soluções padrão de formaldeído, solução de corante verde brilhante, solução de sulfito de sódio e para o transporte utilizou-se água deionizada.

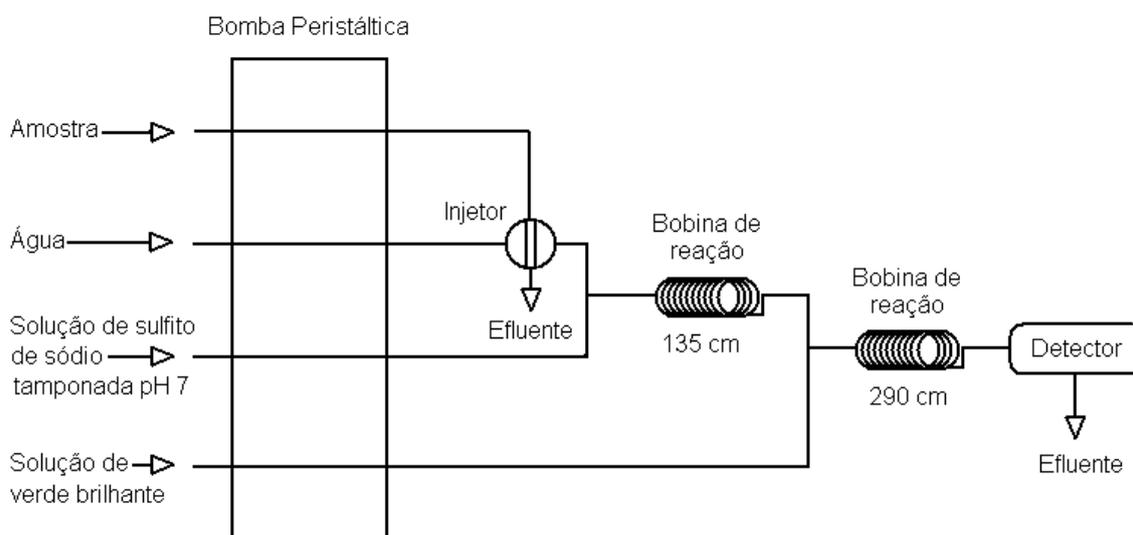


Figura 5. Diagrama do sistema FIA aplicado ao método da inibição da reação verde brilhante - sulfito para a determinação de formaldeído.

O sistema englobando o injetor da amostra no percurso analítico funciona como no experimento anterior (item 3.4.3).

A partir do injetor, a amostra encontra com a solução de sulfito através da primeira confluência, seguindo para a primeira bobina de reação. Após a reação a solução encontra com a solução bombeada de verde brilhante na próxima confluência, passando pela segunda bobina de reação. Em seguida a solução segue para a determinação do sinal de absorvância na cubeta de fluxo, seguindo então ao efluente.

3.4.5 Método espectrofotométrico acoplado à FIA pela inibição da reação verde brilhante - sulfito modificado com aquecimento

Esse método foi desenvolvido conforme diagrama apresentado na Figura 6, utilizando água deionizada como solução transportadora, soluções padrão de formaldeído, solução de corante verde brilhante e solução de sulfito de sódio.

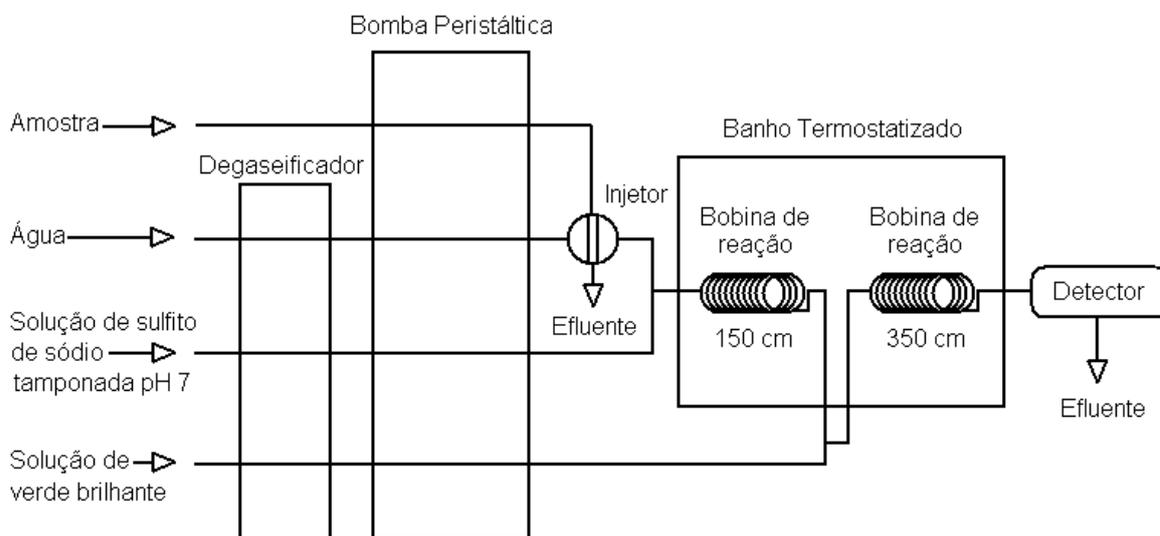


Figura 6. Diagrama do sistema FIA com aquecimento aplicado ao método da inibição da reação verde brilhante - sulfito para a determinação de formaldeído.

Este sistema opera de maneira similar ao anterior (item 3.4.4) diferenciando-se pela inclusão de banho termostatizado, para controle da temperatura de reação, e pela inclusão de aparelho degaseificador, conforme explicado em 3.4.3, para retirada dos gases dissolvidos presentes nas soluções, com exceção da amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo de viabilidade de acoplamento de sistema FIA ao método espectrofotométrico da acetilacetona

Foram realizados alguns estudos de viabilidade de aplicação e uma tentativa de acoplamento FIA ao método espectrofotométrico da acetilacetona (EN 120, 1992; EN 717 - 2, 1995; EN 717-3, 1996; JIS A 1460, 2001; JIS A 233, 2003). O propósito destas ações foi o de tentar estabelecer método acoplado à FIA similar ao método normativo, mantendo a especificidade, aproximando divergências entre resultados e condições de operação.

4.1.1 Estudo de variação do sinal de absorbância em função do tempo e temperatura

Este estudo foi conduzido por espectrofotometria convencional conforme item 3.4.2, não acoplado ao sistema FIA nas temperaturas de 22 °C (temperatura ambiente controlada no laboratório), 40 °C e 60 °C sendo utilizada solução de formaldeído padronizada em concentração de 1,00 mg L⁻¹, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 5. Não foram estudadas temperaturas acima de 60 °C por proporcionarem entrada de ar ou vazamentos devido à dilatação dos materiais empregados causando instabilidade no sistema pela presença de bolhas ou por alterações no fluxo.

Tabela 5. Estudo de variação de absorbância em função do tempo e da temperatura no método da acetilacetona. Concentração de formaldeído de 1,00 mg L⁻¹.

Tempo após adição dos reagentes, em minutos	Absorbâncias					
	Estudo 22 °C		Estudo 40 °C		Estudo 60 °C	
	Meio externo à solução	Sinal	Meio externo à solução	Sinal	Meio externo à solução	Sinal
0	Ar a 22 °C	0,0070	Ar a 22 °C	0,0068	Ar a 22 °C	0,0071
5	Ar a 22 °C	0,0125	banho maria	0,0412	banho maria	0,0632
10	Ar a 22 °C	0,0223	banho maria	0,0685	banho maria	0,0893
15	Ar a 22 °C	0,0335	banho maria	0,0837	banho maria	0,0945
30	Ar a 22 °C	0,0637	Ar a 22 °C	0,0961	Ar a 22 °C	0,0983
45	Ar a 22 °C	0,0819	Ar a 22 °C	0,0988	Ar a 22 °C	0,0989
60	Ar a 22 °C	0,0920	Ar a 22 °C	0,1000	Ar a 22 °C	0,0986
75	Ar a 22 °C	0,0962	Ar a 22 °C	0,0998	não obtido	

Nota-se que, com exceção ao tempo inicial zero, os sinais de absorvância para o mesmo tempo aumentam conforme o aumento da temperatura e que tendem a se igualar com o decorrer do tempo. Para avaliar-se visualmente, foi realizado outro experimento que produziu o gráfico apresentado na Figura 7. Este consistiu da determinação gráfica dos sinais de absorvância produzidos após o período inicial de 15 minutos nos quais a solução permaneceu na temperatura estudada. A temperatura de operação do espectrofotômetro na determinação gráfica foi de 22°C.

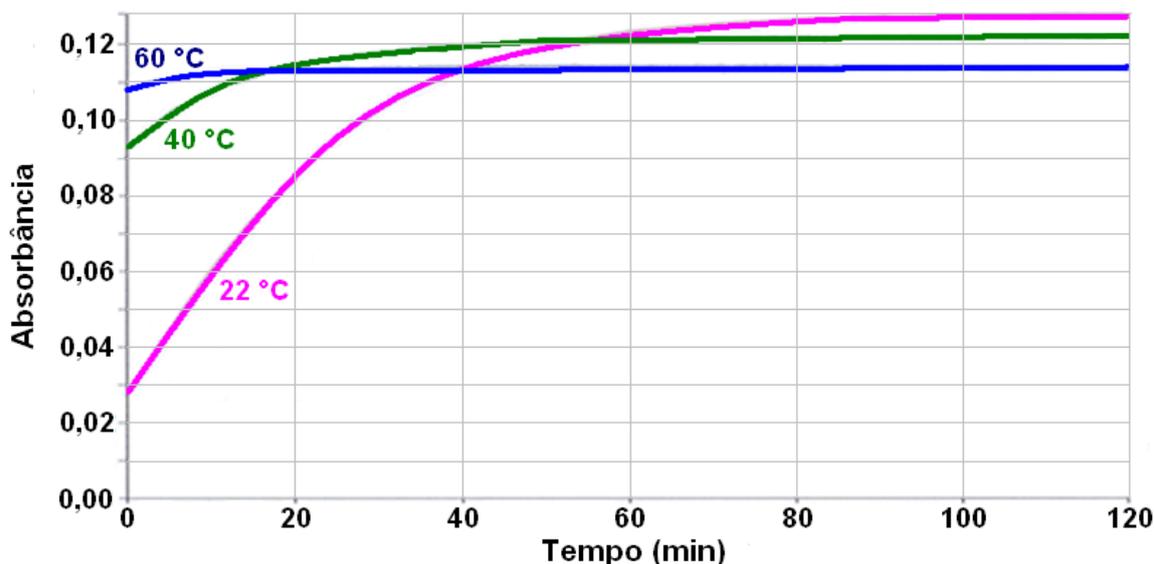


Figura 7. Variação de absorvância em função do tempo e temperatura para o método da acetilacetona. Concentração de formaldeído de 1,00 mg L⁻¹.

Na otimização de um sistema FIA deve-se atender ao compromisso de produzir o maior sinal possível aliado à maior frequência de amostragem. Não é exigido o trabalho exclusivo com o máximo sinal da análise, pois o sistema produz sinais em tempos iguais de percurso para todos os padrões e amostras injetadas.

Através do aumento na vazão e / ou diminuição do percurso analítico pode-se aumentar a frequência de amostragem. No entanto, para um determinado percurso analítico, o sinal decresce com o aumento da vazão do líquido devido ao menor tempo de residência no detector. Portanto, uma reação que produza sinal lentamente terá a frequência de amostragem comprometida devido à operação com baixa vazão e / ou necessidade de percurso maior visando maior tempo de residência para a produção de sinal apreciável. (RŮŽIČKA e HANSEN, 1988; TROJANOWICZ, 2000; KARLBERG e PACEY, 1989).

Observa-se que o aumento da temperatura acelera a produção de sinal, constatando-se que o sinal a 60 °C estabiliza antes dos demais, em cerca de 30 minutos na Tabela 5 e de 25 minutos (15 minutos iniciais mais 10 minutos no gráfico) na Figura 7, sendo produzido mais rapidamente que os das demais temperaturas estudadas.

Do estudo a 60 °C e conforme a Tabela 5 pode-se estimar uma frequência máxima de amostragem para a reação de 6 amostras h⁻¹, considerando-se o tempo total aproximado de 10 minutos relativos a 5 minutos para geração do sinal de 0,06 e 5 minutos referentes a injeção e percurso da amostra. Assim, pode-se inferir que o acoplamento ao sistema FIA é inviável neste caso, pois a reação produz sinal lentamente, resultando em baixa frequência de amostragem e baixa intensidade de sinal.

4.1.2 Método espectrofotométrico da acetilacetona em sistema de injeção em fluxo

Com o intuito de confirmar a inviabilidade de acoplamento ao sistema FIA, foi realizado um experimento em configuração hipotética baseada teoricamente nos princípios da análise por injeção em fluxo, uma vez que não foi identificada descrição do acoplamento do método da acetilacetona na pesquisa bibliográfica (RŮŽIČKA e HANSEN, 1988; TROJANOWICZ, 2000; KARLBERG e PACEY, 1989).

A Figura 4 da página 20 apresenta o diagrama da configuração utilizada, que operou com vazão total de 2,00 mL min⁻¹, proporcionada por bomba peristáltica operando com tubos de Tygon com 0,38 mm de diâmetro interno. Esta vazão é baixa o suficiente para propiciar tempos necessários de reação e de residência com consequente aumento de sinal. O volume da alça de amostragem adotado foi de 200 µL, suficiente para produção de sinal apreciável. Foi utilizada cubeta de fluxo com o menor volume morto possível para evitar oscilações de sinal. A bobina de mistura utilizada foi constituída de tubo de polietileno de 1,14 mm de diâmetro interno com 42 cm de comprimento, percurso adequado para a mistura das soluções. Na confecção da bobina de reação utilizou-se tubo de aço inox com diâmetro de 0,12 mm e comprimento de 450 cm, permitindo tempo adequado de reação.

A temperatura de reação no banho termostatizado foi estabelecida em 60 °C devido ao melhor desempenho desta no estudo de variação de sinal de absorbância em função do tempo e temperatura (item 4.1.1). Nesta temperatura as soluções geram bolhas gasosas decorrentes da liberação dos gases dissolvidos presentes, as quais interferem no sinal obtido no detector produzindo falsos sinais e impossibilitando a operação por FIA. Assim,

foi necessário o acoplamento de aparelho degaseificador antes da bobina de reação do banho termostaticado para a retirada dos gases dissolvidos.

Na Figura 8 são apresentados os sinais transientes obtidos com padrões de formaldeído nas concentrações de 1,00; 5,00; 10,00 e 15,00 mg L⁻¹, empregando a configuração da Figura 4 da página 20. Os padrões foram injetados três vezes, com exceção do padrão de 10,00 mg L⁻¹ para o qual foram realizadas duas injeções.

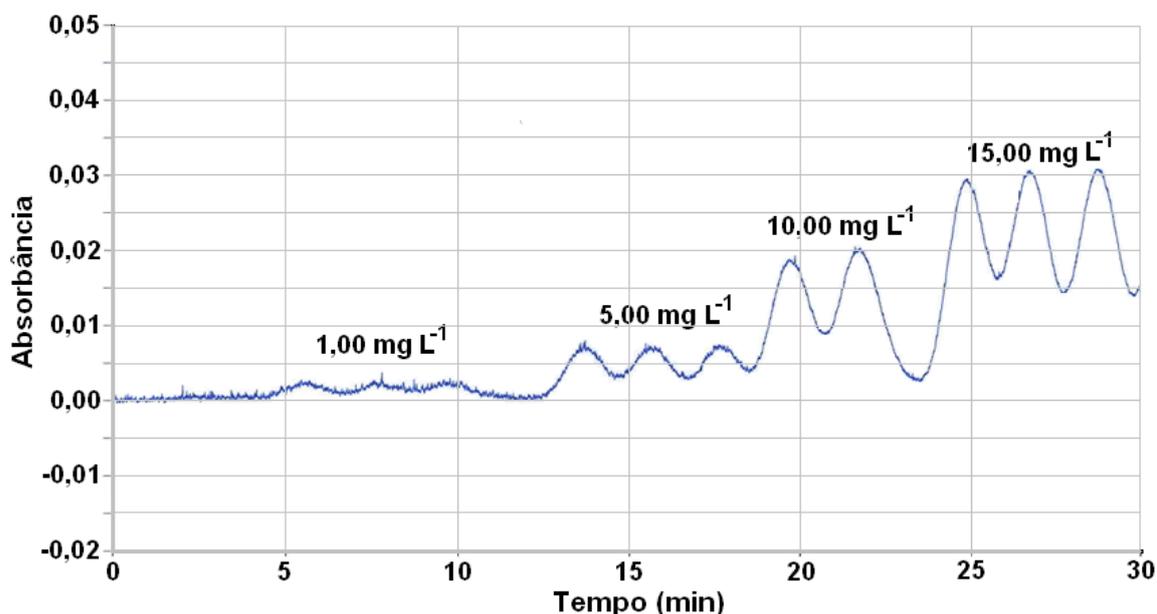


Figura 8. Sinais transientes obtidos com padrões na faixa de 1,00 a 15,00 mg L⁻¹.

O sistema apresentou frequência de amostragem estimada de 7 amostras h⁻¹, decorrendo cerca de 6 minutos para produzir o primeiro sinal e aproximadamente 2,5 minutos entre o início e término de cada pico, totalizando 8,5 minutos para produção do sinal. Este valor de frequência é muito baixo, inviabilizando o sistema por não existir vantagem no acoplamento FIA frente ao método não acoplado. Além disso, verifica-se que na concentração de 1,00 mg L⁻¹ o sinal não é distinto do ruído de linha base, indicando que o valor do limite de detecção está acima de 1,00 mg L⁻¹, valor que não atende a menor concentração exigida de 0,3 mg L⁻¹ para classificação dos painéis.

A inviabilidade de acoplamento nas condições experimentais utilizadas se deve principalmente em função do longo percurso analítico existente. Não foi possível diminuir este percurso pelo fato da reação produzir sinal lentamente, visto que na concentração de 1,00 mg L⁻¹ o sinal de absorbância foi inferior a 0,005, ou seja, mais de 20 vezes inferior

àquela da solução padrão em concentração de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ no método da acetilacetona (Figura 8, página 26). Além disso, os sinais não retornaram a linha base, devido ao tempo estipulado para injeção ter sido subdimensionado, causando sobreposição de sinais pela injeção prematura sem que a amostra anterior terminasse o percurso analítico. É necessário um tempo maior entre as injeções para que os sinais retornem a linha base. Deve ser ressaltada a eficiência do degaseificador, uma vez que não ocorreram perturbações decorrentes de bolhas.

4.2 Estudos da inibição da reação verde brilhante – sulfito pelo formaldeído

4.2.1 Definição do comprimento de onda mais adequado

Devido à pequena divergência de valores encontrados na literatura para o comprimento de onda de máxima absorção para o corante verde brilhante, 615 nm (SAFAVI e ENSAFI, 1991; TROJANOWICZ, 2000) e 623 nm (MERCK, 2006), obteve-se o espectro de absorção entre os comprimentos de onda de 500 a 700 nm, conforme Figura 9. O estudo foi conduzido operando-se em fluxo para aproximar as condições de operação e não teve formaldeído adicionado devido à intensidade do sinal ser referente ao verde brilhante, cuja concentração irá aumentar quando a reação com o sulfito for inibida.

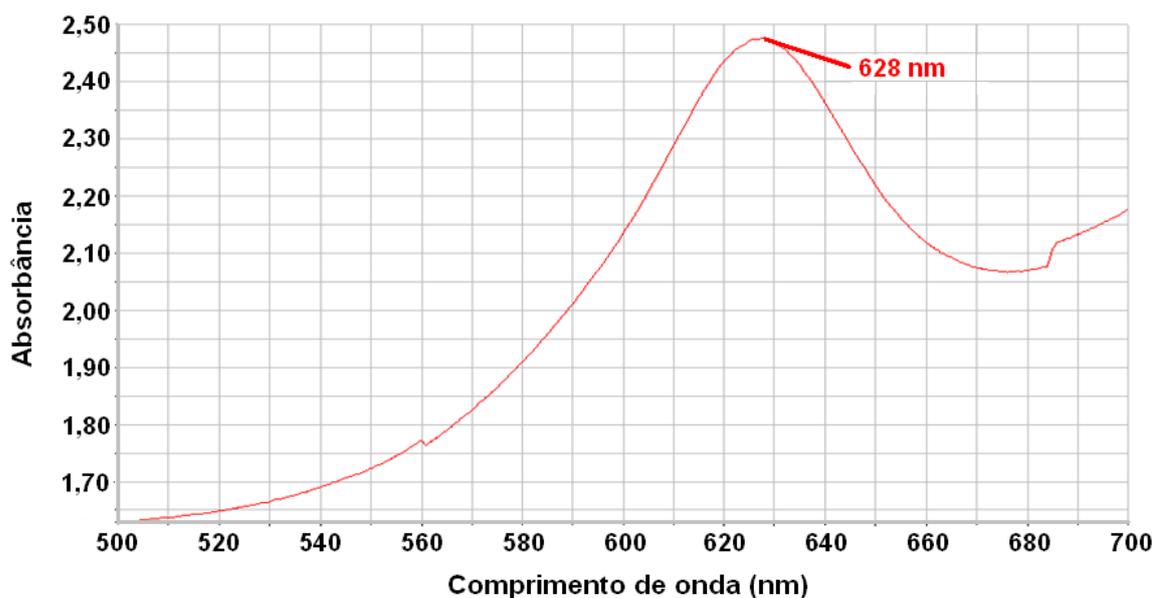


Figura 9. Espectro de absorção em fluxo do corante verde brilhante.

O valor de máxima absorção foi obtido em 628 nm, que pouco difere dos valores apresentados de 615 nm (SAFAVI e ENSAFI, 1991; TROJANOWICZ, 2000) e de 623 nm (MERCK, 2006). Porém, foi considerado o melhor valor para este trabalho por estar mais próximo das condições práticas de operação.

4.2.2 Avaliação do efeito da acidez

Foi estudado o efeito da acidez sobre o sinal analítico produzido na reação verde brilhante-sulfito cuja descrição já foi mencionada no item 1.5 e nas equações 5 e 6 da página 14. Foram conduzidos experimentos por espectrofotometria de absorção molecular não acoplada ao sistema FIA, com quantidades proporcionais e concentrações iguais às descritas no artigo de Safavi e Ensafi (1991), sendo alteradas as soluções tampão de modo a investigar os valores de pH 7,0; 8,0; 9,0 e 10,0. Os resultados são apresentados no gráfico da Figura 10.

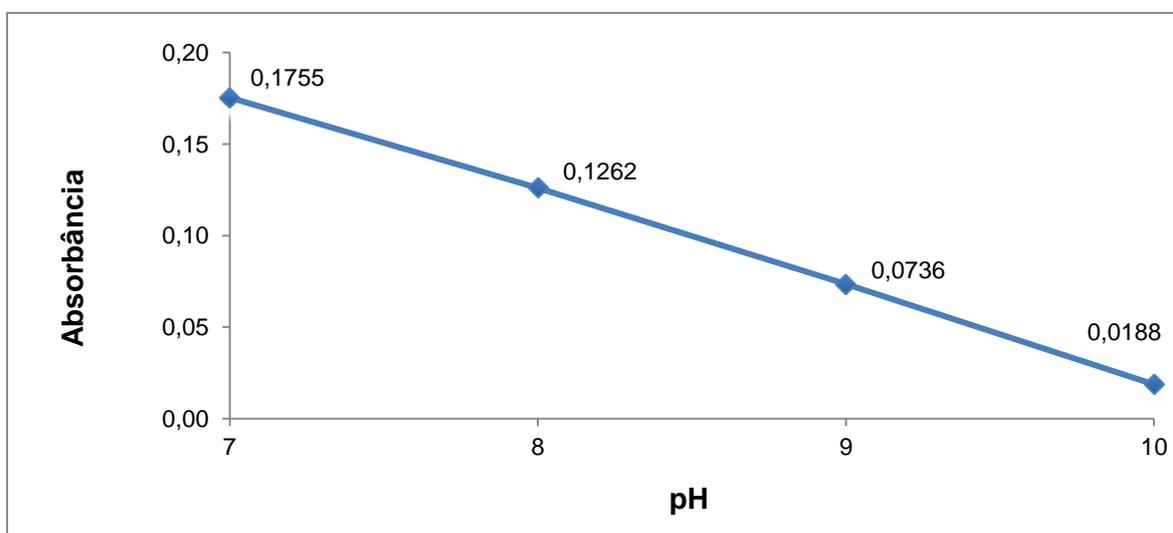


Figura 10. Sinais de absorbância em função da variação do pH.

O valor de pH 7,0 foi o que produziu o maior sinal de absorbância, confirmando ser o mais adequado para a reação tal como citado por Safavi e Ensafi (1991). Deve-se ressaltar que devido a instabilidade do ânion sulfito, valores inferiores à pH 7,0 não foram investigados (SANTOS, 2004). Em menores valores de pH poderia ocorrer a decomposição do sulfito em dióxido de enxofre, gerando a formação de bolhas de gás no sistema. Dessa forma, o valor de pH 7,0 foi adotado para conduzir os estudos.

4.2.3 Efeito da temperatura

Foi realizado estudo de variação de sinal de absorbância em função do tempo e temperatura, por espectrofotometria de absorção molecular não acoplada ao sistema FIA, com padrão de formaldeído de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, para avaliar se a inibição produz sinal adequado e suficientemente rápido, se favorece as condições de uso em sistema FIA e para avaliar como o aumento de temperatura age no sistema. Os resultados são mostrados na Figura 11.

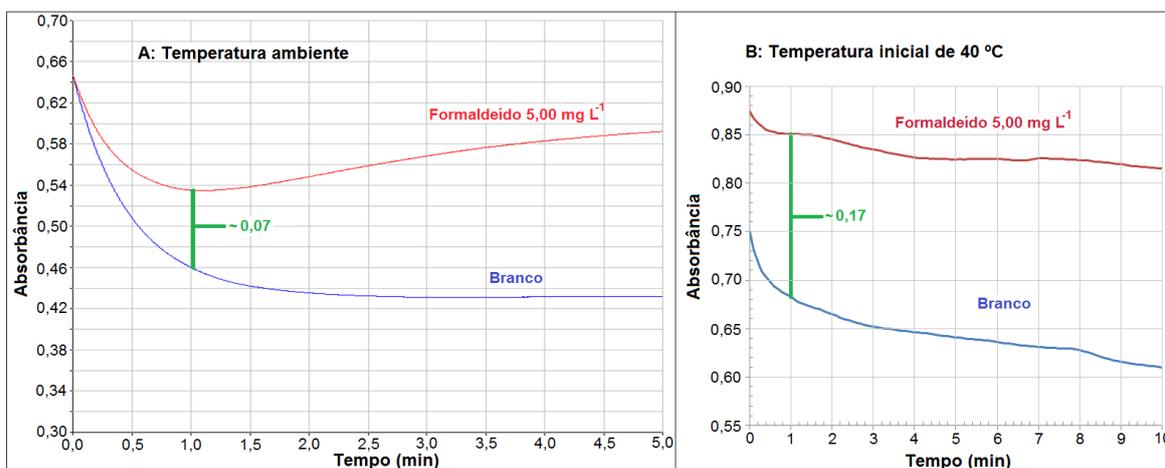


Figura 11. (A) Variação de absorbância em função do tempo da inibição da reação verde brilhante - sulfito. (B) Variação de absorbância em função do tempo da inibição da reação verde brilhante - sulfito em temperatura inicial de $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Como já citado na página 14, o sinal analítico é referente ao sinal produzido pelo aumento na concentração de verde brilhante ocasionado pela inibição da reação deste corante com o sulfito pelo formaldeído. Assim, o sinal analítico é a diferença dos sinais entre o padrão (concentração de verde brilhante referente a reação inibida mais a reação não inibida) e a prova em branco (concentração referente a reação não inibida, portanto linha base). Estima-se uma frequência de amostragem de $30 \text{ amostras h}^{-1}$ para o tempo de produção de sinal de 1 minuto. De acordo com a Figura 11A, neste tempo o sinal analítico é de aproximadamente 0,07, sendo relativamente baixo e fornecendo indícios de que a produção de sinal é relativamente lenta, pois para produzir sinal maior e mais adequado é necessário um tempo também maior. Assim, a princípio mostra-se que a inibição da reação não seria favorável para atuar em sistema FIA. Todavia, foi muito mais adequada em relação ao método anteriormente estudado da acetilacetona por produzir sinal em tempo inferior.

Na Figura 11B verifica-se um sinal aproximado de 0,17 após um minuto, mostrando um considerável ganho no sinal analítico de aproximadamente 0,10 quando se eleva a temperatura de operação para 40 °C. Isso sugere que a elevação da temperatura é um parâmetro potencialmente relevante, de modo a gerar um maior sinal analítico, para menores tempos de inibição de reação.

4.3 Método espectrofotométrico acoplado à FIA pela inibição da reação verde brilhante – sulfito

Foi utilizada a configuração conforme o diagrama da Figura 5, página 21. As seguintes condições de operação citadas no artigo de Safavi e Ensafi (1991) foram mantidas para o método: concentração da solução de verde brilhante de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, concentração de ânion sulfito de 6 mg L^{-1} , solução tampão de pH 7 (confirmada pelo estudo do item 4.2.2) e a temperatura de operação de 25 °C. Para a detecção foi utilizado comprimento de onda de 628 nm conforme indicado no estudo do item 4.2.1.

Devido a limitações operacionais quando da realização dos ensaios por este método, a primeira bobina de reação foi constituída de tubo de polietileno com diâmetro interno de 0,9 mm e comprimento total de 135 cm e a segunda bobina de reação foi constituída de tubo de polietileno com diâmetro interno de 0,6 mm e comprimento total de 290 cm.

Para minimizar pulsações é necessário proporcionar operação com rotações acima de 30 rpm na bomba peristáltica (SKOOG *et al.*, 2002; SKOOG *et al.*, 2006). Para tanto, foram utilizados tubos de PVC com diâmetro interno de 0,38 mm no bombeamento. A vazão e o volume da alça de amostragem foram submetidos a estudos de otimização do sistema.

4.3.1 Otimização da vazão

A Figura 12 apresenta o gráfico com os sinais de absorbância e a frequência de amostragem para as vazões totais de 0,4; 1,0; 2,0 e 3,0 mL min^{-1} , utilizando-se padrão de formaldeído $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ e alça de amostragem com volume de 150 μL . Verifica-se neste gráfico que o sinal analítico de absorbância é inversamente proporcional à vazão total, o que é explicado pelo menor tempo de residência da amostra no sistema, gerado por uma

vazão maior. Em contrapartida, a frequência de amostragem mostra-se diretamente proporcional à vazão total.

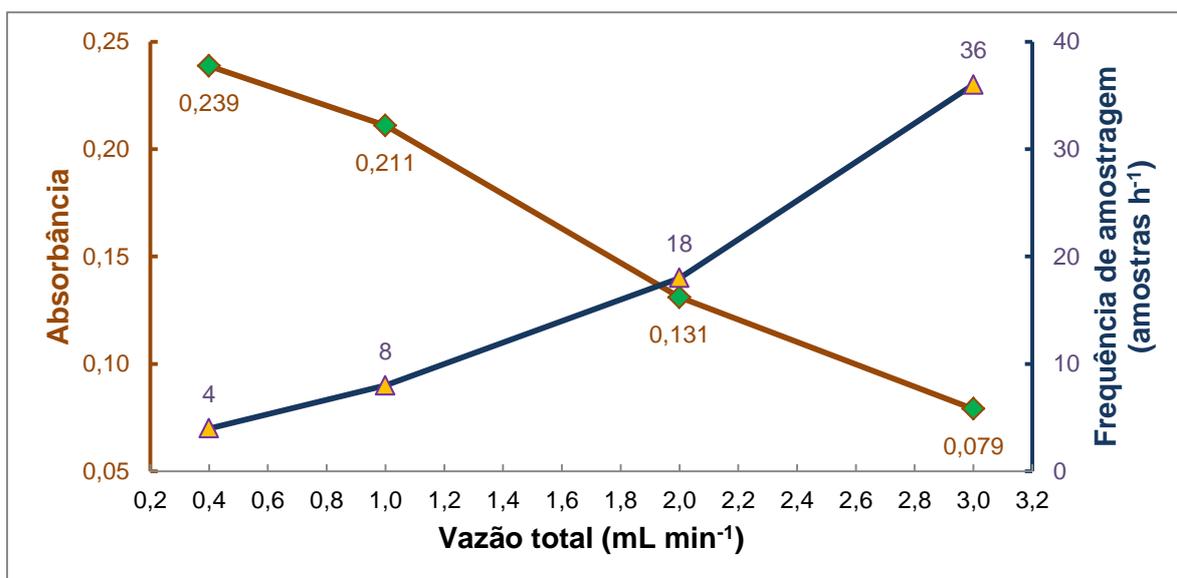


Figura 12. Variação de absorbância e de frequência de amostragem em função da vazão total utilizando-se padrão de formaldeído de 5,0 mg L⁻¹ e volume de amostra de 150 µL.

Objetivando obter um sistema que tenha o maior sinal analítico e a maior frequência de amostragem possíveis, a escolha da melhor vazão de operação deve levar em conta o compromisso de atender os dois critérios simultaneamente, ou seja, a melhor vazão encontra-se em um valor intermediário entre os extremos. Pode-se inferir que a melhor vazão total para o sistema é a de 2,0 mL min⁻¹, por estar bem próxima à intersecção das linhas no gráfico, o que indica a melhor situação intermediária. Além disso, analisando as duas vazões intermediárias no gráfico, percebe-se que a vazão de 1,0 mL min⁻¹ apresenta valor de sinal de absorbância aproximadamente 1,6 vezes maior que a de 2,0 mL min⁻¹. Por outro lado a vazão de 2,0 mL min⁻¹ tem frequência de amostragem 2,25 vezes maior que a de 1,0 mL min⁻¹. Assim observa-se o maior ganho na frequência de amostragem com a menor perda no sinal de absorbância operando-se na vazão de 2,0 mL min⁻¹. Este valor de vazão é duas vezes maior que o citado por Safavi e Ensafi (1991), provavelmente devido às modificações das dimensões realizadas nas bobinas de reação.

4.3.2 Volume de amostra

Na Figura 13 são apresentados os registros dos sinais transientes de absorvância, visando a avaliação de diferentes alças de amostragem sendo utilizados volumes de 50 μL , 100 μL , 150 μL e 200 μL , solução de formaldeído de 5,0 mg L^{-1} e vazão de 2,0 mL min^{-1} .

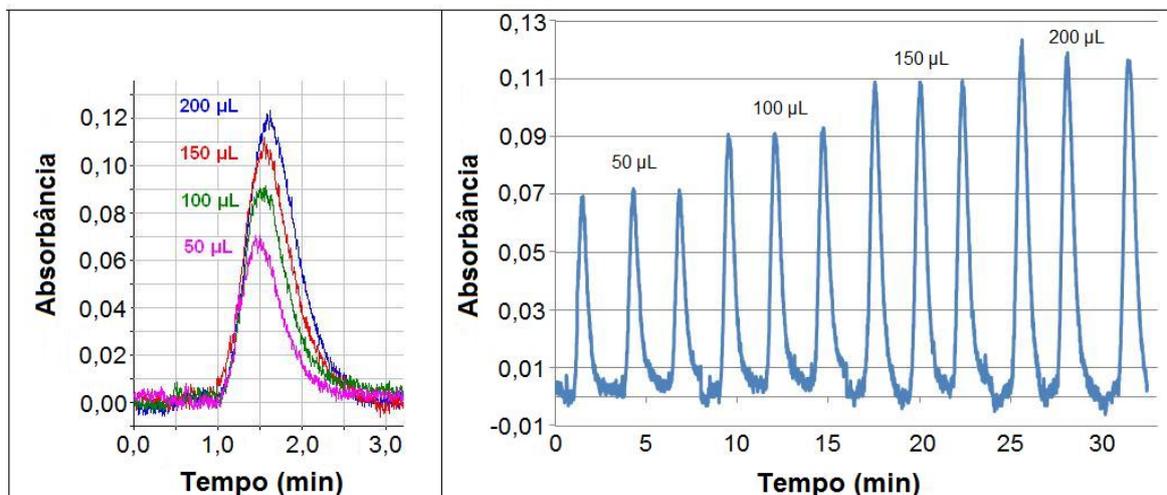


Figura 13. Sinais transientes de absorvância para avaliação do efeito dos volumes de amostra. Vazão de 2,0 mL min^{-1} , concentração de formaldeído de 5,0 mg L^{-1} .

A alça de amostragem de 200 μL apresenta o maior sinal de absorvância, porém observa-se que este sinal pouco difere ao da alça de 150 μL cuja frequência de amostragem é maior em relação a de 200 μL por apresentar sinal em tempo um pouco menor. Portanto, optou-se por trabalhar com volume de amostra de 150 μL visando a maior frequência com pouca perda de sinal. Deve-se ressaltar que este valor pouco diferiu do volume de amostra de 100 μL citado no artigo de Safavi e Ensafi (1991) e que a verificação gráfica dos sinais em 30 minutos refletem dificuldades de mistura e de pulsação da bomba peristáltica.

4.3.3 Parâmetros de mérito

4.3.3.1 Faixa de trabalho e linearidade

Foi realizado estudo da faixa linear utilizando os parâmetros estabelecidos de vazão e de volume de alça de amostragem, respectivamente 2,0 mL min^{-1} e 150 μL , sendo os resultados apresentados na Figura 14.

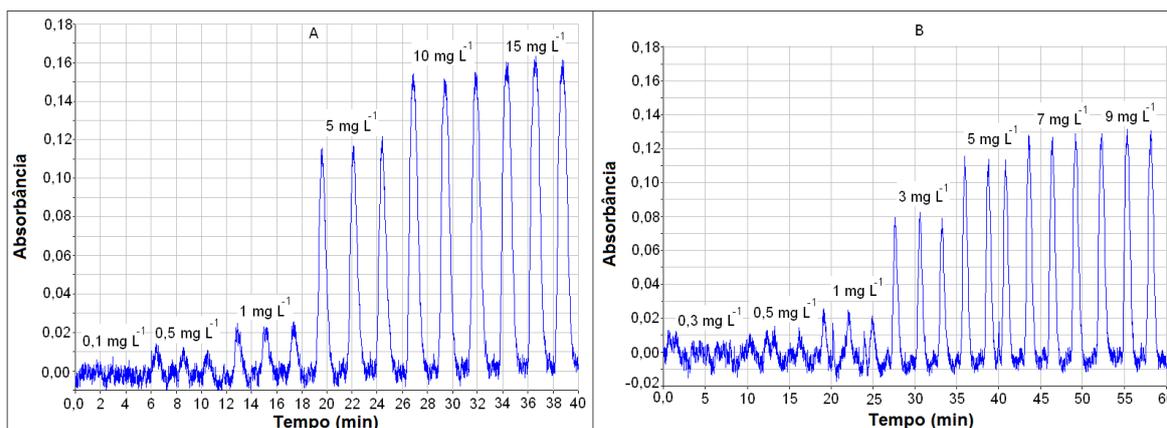


Figura 14. Sinais transientes para determinação de formaldeído com vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ e volume de amostra de $150 \mu\text{L}$: **A:** na faixa de $0,1$ a $15,0 \text{ mg L}^{-1}$; **B:** na faixa de $0,3$ a $9,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Na Figura 14A nota-se que a concentração de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ apresenta sinais próximos à linha base, estando muito próximo do ruído de fundo e que os sinais a partir da concentração de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ tendem a ficar constantes, não sendo mais proporcionais à concentração de analito que começa a ser maior do que a quantidade de sulfito disponível para a reação. Dessa forma, com a elevação da concentração do formaldeído, é normal que a maior parte do sulfito seja consumida e assim o sinal analítico tende a aumentar e permanecer constante devido ao aumento da concentração de verde brilhante, por este não ser consumido pelo sulfito.

Com o intuito de se estabelecer a faixa adequada de trabalho para o método, outro experimento nas mesmas condições de vazão e volume de amostra foi realizado com padrões de formaldeído na faixa de $0,3$ a $9,0 \text{ mg L}^{-1}$, sendo apresentado na Figura 14B.

Considerou-se a concentração de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ como concentração inicial da faixa linear, pois seus sinais são ligeiramente superiores aos produzidos pela concentração de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ apesar de ainda estarem muito próximos à linha base. As concentrações de $7,0 \text{ mg L}^{-1}$ e de $9,0 \text{ mg L}^{-1}$ apresentam sinais transientes idênticos, sugerindo que não se consegue proporcionalidade a partir da concentração de $7,0 \text{ mg L}^{-1}$. A Figura 15 mostra as curvas analíticas que foram obtidas com base na faixa linear de $0,5$ a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ com os sinais transientes da Figura 14.

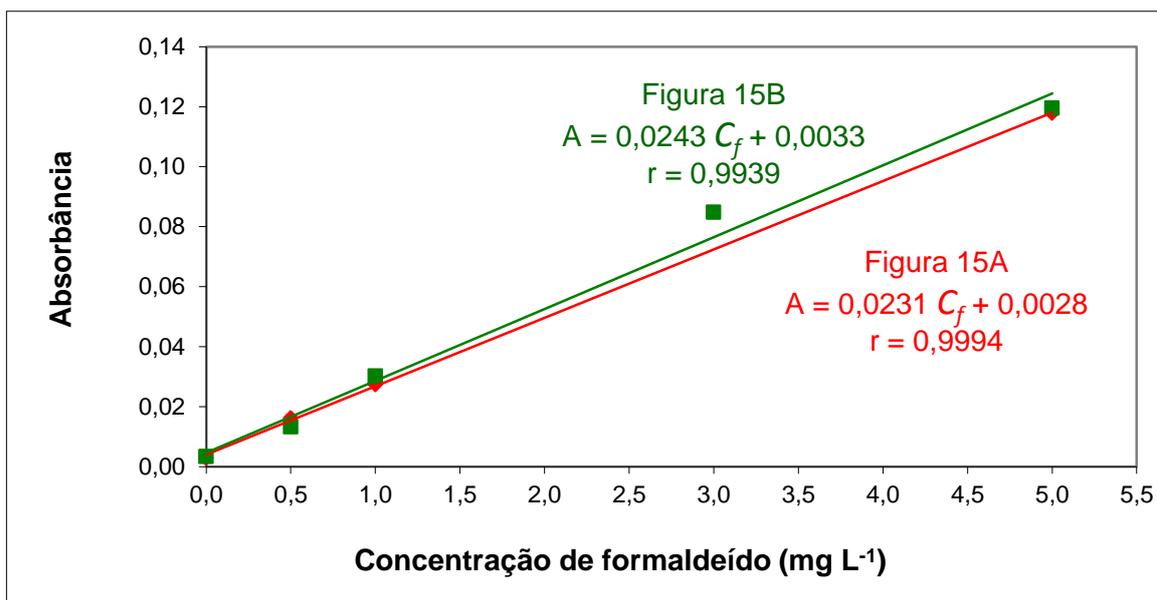


Figura 15. Curvas analíticas construídas com base nos sinais transientes da Figura 14. Vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ e volume de amostra de $150 \mu\text{L}$.

Ambas as curvas analíticas apresentam similaridade, com coeficientes de correlação (r) similares, tendo diferença de $0,0012 \text{ L mg}^{-1}$ no coeficiente angular (inclinação) e de $0,0005$ no coeficiente linear, neste último com valores próximos à origem do gráfico nos dois casos ($0,0028$ e $0,0033$).

Foi realizada nova curva analítica com os padrões de formaldeído nas concentrações de $0,5$; $0,7$; $1,0$; $2,0$; $3,0$; $4,0$ e $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, sendo apresentados os registros dos sinais de absorbância e as respectivas curvas analíticas na Figura 16. De acordo com a Figura 16A, foi observada uma inclinação no sinal da linha de ruído de fundo, sendo assim, os sinais de absorbância das curvas analíticas apresentadas na Figura 16B tiveram seus valores corrigidos conforme os valores da linha de ruído de fundo. Realizou-se esta correção na altura do sinal em todo o trabalho conforme equação 10, procedendo-se a soma dos valores mais baixos imediatamente antes (SBA) e depois (SBP) do pico e sua divisão por -2 para obtenção da correção média com correção de sinal algébrico, este é o valor de correção que pode ser negativo ou positivo e é então somado ao valor do pico do sinal (VP) para obtenção do valor corrigido (VPC). De acordo com a Figura 16A, observa-se boa proporcionalidade entre os sinais transientes de absorbância e as concentrações.

$$\text{VPC} = \text{VP} + \frac{\text{SBA} + \text{SBP}}{-2} \quad (10)$$

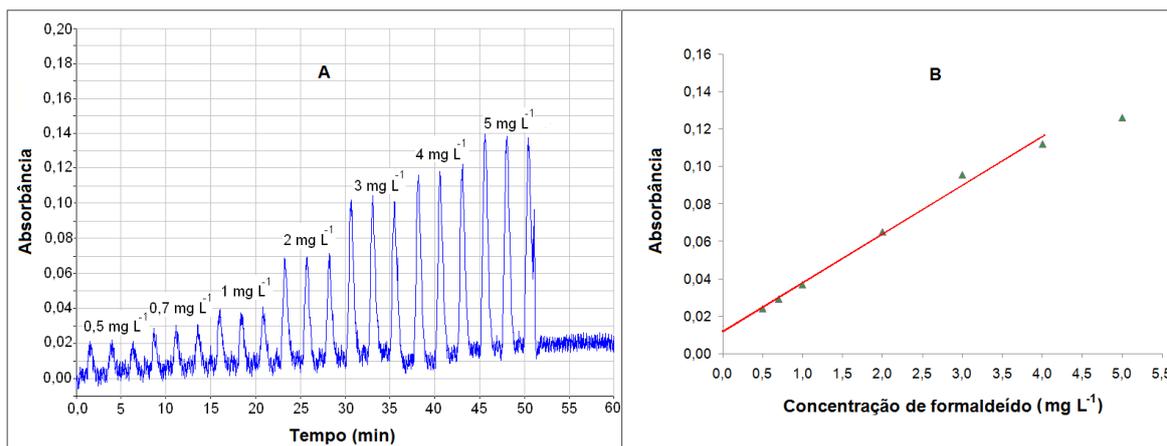


Figura 16. (A) Registros dos sinais transientes de absorvância para determinação de formaldeído na faixa de 0,5 a 5,0 mg L⁻¹ com vazão de 2,0 mL min⁻¹ e volume de amostra de 150 µL; (B) Curva analítica obtida.

Na Figura 16B é possível verificar que a concentração de 5,0 mg L⁻¹ está promovendo uma considerável tendência de perda de linearidade, decorrente dos comentários já efetuados referentes à Figura 14. A faixa de 0,5 a 4,0 mg L⁻¹ apresenta linearidade possuindo coeficiente de correlação (r) de 0,9961, coeficiente linear de 0,0117 e coeficiente angular de 0,0261 L mg⁻¹. Assim, adotou-se esta faixa para a aplicação deste método, apresentando limites, tanto superior como inferior, maiores do que a faixa de 0,04 a 3,00 mg L⁻¹ mencionada no artigo de Safavi e Ensafi (1991).

4.3.3.2 Limite de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ) e Frequência de Amostragem

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram definidos respectivamente como 3 s/b e 10 s/b , onde s é a estimativa de desvio padrão de 7 medidas do branco e b é a inclinação da curva analítica obtida por regressão linear (SKOOG *et al.*, 2006; INMETRO, 2010; MILLER e MILLER, 2005; IUPAC, 2002). Os valores obtidos para LD e LQ foram, respectivamente, 0,36 mg L⁻¹ e 1,21 mg L⁻¹, muito diferentes aos descritos na Tabela 4 para o trabalho de Safavi e Ensafi (1991), que cita LD 18 vezes menor com valor de 0,02 mg L⁻¹ e LQ como o primeiro ponto da faixa com valor de 0,04 mg L⁻¹. O LQ calculado de 1,21 mg L⁻¹ apresenta-se também superior à primeira concentração de 0,50 mg L⁻¹ da curva analítica. Assim o método apresenta-se inadequado para trabalhar com concentrações abaixo de 1,21 mg L⁻¹, necessitando-se abaixar este valor de LQ para atender ao menor limite de quantificação exigido para classificação de

0,30 mg L⁻¹. A oscilação na linha base é reflexo de pulsação na bomba peristáltica, a diminuição desta pulsação possivelmente atenuará a oscilação abaixando o limite de quantificação.

De acordo com o gráfico de registros dos sinais transientes de absorvância apresentado na Figura 16A, foi possível estimar uma adequada frequência de amostragem de 24 amostras h⁻¹, valor inferior ao de 30 ± 5 amostras h⁻¹ citado no artigo de Safavi e Ensafi (1991).

Conforme mencionado no item 4.3.1 também pode-se explicar as diferenças nos parâmetros entre o estudo acima e o artigo de Safavi e Ensafi (1991) pelas modificações das dimensões realizadas nas bobinas de reação.

4.4 Método espectrofotométrico acoplado à FIA pela inibição da reação verde brilhante - sulfito modificado com aquecimento

Com base no estudo citado em 4.2.3, foi verificada a viabilidade de alteração da configuração apresentada na Figura 5, página 21, em 3.4.4 empregando aquecimento para acelerar a reação e, conseqüentemente, aumentar a frequência de amostragem.

O sistema foi modificado conforme o diagrama apresentado na Figura 6, página 22, em 3.4.5, sendo empregado um banho termostaticado para manter a temperatura constante nas bobinas de reação e um aparelho degaseificador situado antes da entrada das soluções no sistema para evitar a formação de bolhas de ar conforme já mencionado em 3.4.3.

As seguintes condições de operação citadas na literatura (SAFAVI e ENSAFI, 1991) foram mantidas para o método: concentração de solução de verde brilhante de 5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, concentração de ânion sulfito de 6 mg L⁻¹, solução tampão de pH 7 (confirmada pelo estudo em 4.2.2), primeira bobina de reação constituída de tubo em PTFE com diâmetro interno de 0,5 mm e comprimento de 150 cm e segunda bobina de reação constituída de tubo de PTFE com diâmetro interno de 0,5 mm e comprimento de 350 cm. Para a detecção foi utilizado comprimento de onda de 628 nm conforme indicado no estudo do item 4.2.1. Foram utilizados tubos de PVC com diâmetro interno de 0,38 mm para o bombeamento, propiciando operação na bomba em rotações acima de 30 rpm, visando minimizar pulsações no fluxo conforme citado no item 4.3 (SKOOG *et al.*, 2002; SKOOG *et al.*, 2006). Visando evitar resultados equivocados decorrentes de variação de sinal, todos os resultados foram corrigidos conforme citado em 4.3.3.1.

4.4.1 Otimização do sistema

Para atingir as melhores condições de operação do sistema foram estudados os parâmetros: temperatura, vazão total e volume de amostra utilizando-se solução de formaldeído em concentração de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Foram estudadas as temperaturas de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e $60 \text{ }^\circ\text{C}$, vazões totais de $2,25 \text{ mL min}^{-1}$, $3,00 \text{ mL min}^{-1}$ e $4,50 \text{ mL min}^{-1}$ e volumes de alça de amostragem de $50 \text{ }\mu\text{L}$, $100 \text{ }\mu\text{L}$, $150 \text{ }\mu\text{L}$, $200 \text{ }\mu\text{L}$ e $300 \text{ }\mu\text{L}$. Os resultados são apresentados na Figura 17.

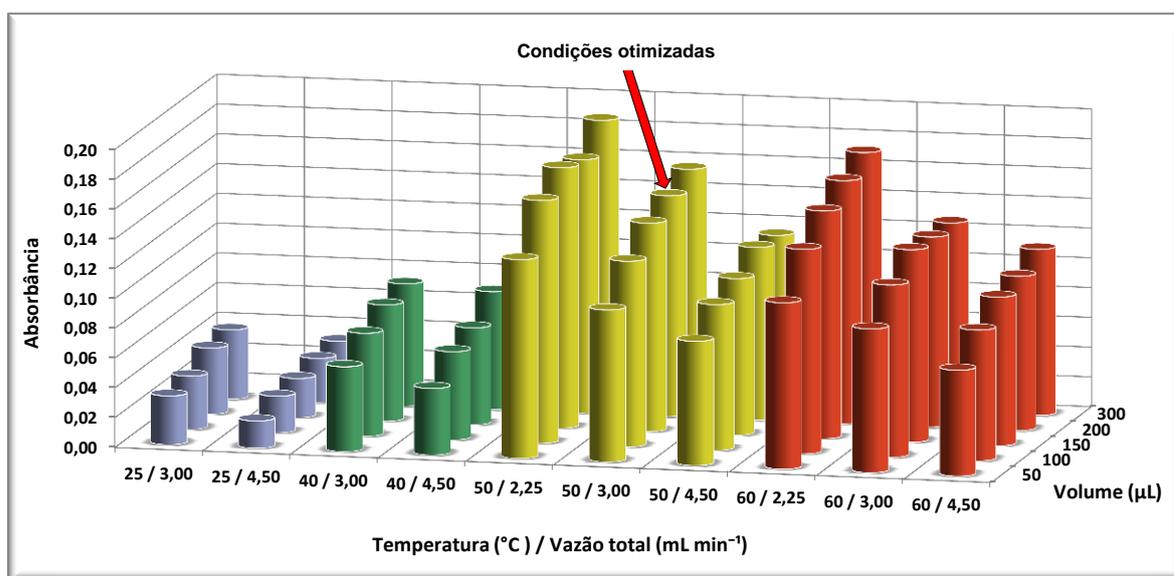


Figura 17. Sinais de absorbância obtidos na otimização do sistema.

Temperaturas acima de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ não foram estudadas, pois soluções aquosas nesta temperatura tendem a tornar o sistema instável, exigindo o uso de materiais que não sofram danos quando aquecidos. Além disso, haveria uma maior probabilidade de vazamentos e da consequente entrada de ar no sistema, o que proporcionaria a formação de bolhas.

De acordo com a Figura 17, pode-se constatar que os sinais aumentam conforme o aumento do volume da alça utilizada, que diminuem com o aumento da vazão e que os resultados obtidos no grupo de cilindros amarelos referentes a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ proporcionaram sinais analíticos ligeiramente maiores aos do grupo de cilindros vermelhos, referentes a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo significativamente maiores em relação aos demais grupos. Aliado à produção de sinais ligeiramente superiores, a operação do sistema na temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ traz as vantagens de demandar menos energia elétrica e de ser menos suscetível a eventual

instabilidade devido à dilatação e amolecimento dos componentes do que a operação a 60 °C. Assim definiu-se a operação a 50 °C como mais adequada.

Conforme argumentos citados em 4.3.1, a condição ótima de trabalho de maior sinal com a maior frequência de amostragem encontra-se em uma situação intermediária. Analisando-se o grupo de resultados a 50 °C na Figura 17, nota-se que a vazão total de 4,50 mL min⁻¹ apresentou os menores sinais, apesar da maior frequência de amostragem de 72 amostras h⁻¹. Por outro lado, os resultados obtidos na vazão total de 2,25 mL min⁻¹ apresentam os maiores sinais analíticos do grupo, porém fornecem a mais baixa frequência de amostragem (36 amostras h⁻¹). A melhor situação é a que utiliza a vazão total de 3,00 mL min⁻¹, pois apesar de fornecer resultados inferiores àqueles obtidos com a vazão de 2,25 mL min⁻¹, propicia em relação a esta um aumento significativo na frequência de amostragem para 50 amostras h⁻¹, sendo então definida como a vazão mais adequada aos objetivos do presente trabalho.

Ainda na Figura 17, nota-se que dentre os resultados a 50 °C com vazão total de 3,00 mL min⁻¹, o resultado da alça de amostragem de 200 µL apresenta sinal praticamente igual ao da alça de 300 µL, que é o mais alto entre todos. Por propiciar maior frequência de amostragem devido ao menor tempo de residência da amostra em relação à alça de 300 µL, o volume de alça de 200 µL foi definido como o mais adequado para a operação do sistema.

Dessa forma, as condições otimizadas definidas para o sistema são representadas na Figura 17 pelo cilindro indicado com seta, apresentando temperatura de operação de 50 °C, vazão total de 3,00 mL min⁻¹ e volume de alça de amostragem de 200 µL. Tais valores diferiram do trabalho de Safavi e Ensafi (1991) que apresenta temperatura de operação de 25 °C, vazão total de 1,00 mL min⁻¹ e volume de amostra de 100 µL. Com as condições otimizadas obteve-se um aumento considerável na frequência de amostragem em relação ao trabalho citado, estimando-se 50 amostras h⁻¹ contra 35 ± 5 amostras h⁻¹ do artigo.

4.4.2 Validação do método e parâmetros de mérito

4.4.2.1 Faixa de trabalho e linearidade

Para se estabelecer a faixa de trabalho do método, foram realizados três estudos em dias diferentes, apresentados na Figura 18, com as condições otimizadas e concentrações de padrões de formaldeído de 0,50 mg L⁻¹ a 7,00 mg L⁻¹.

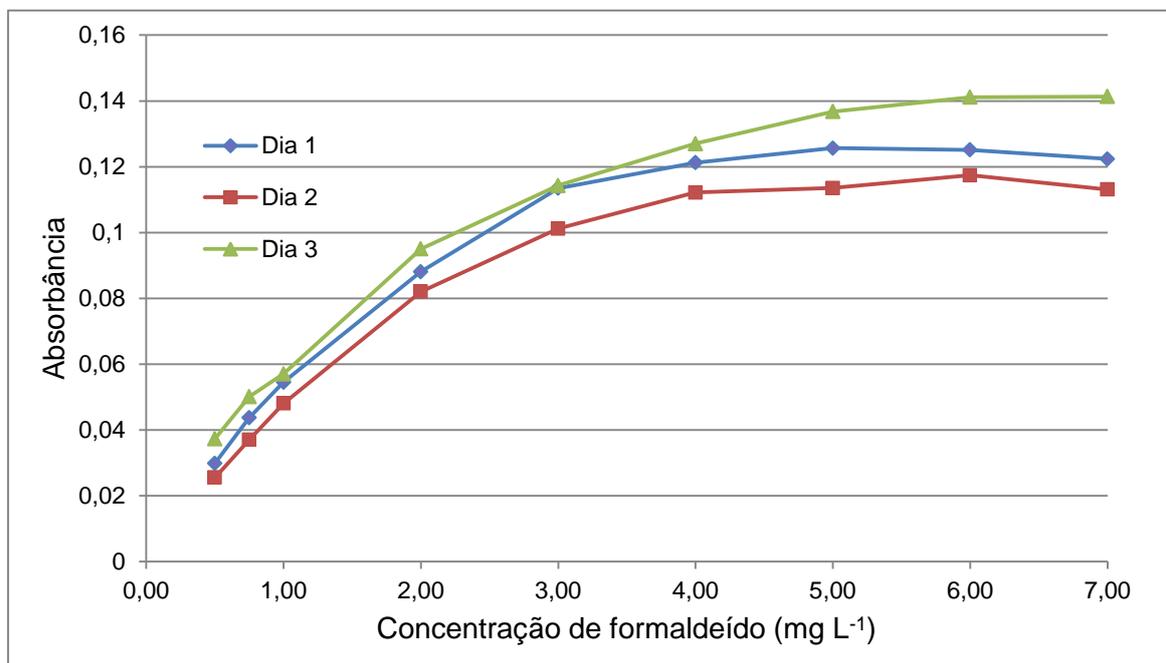


Figura 18. Estudos de faixa linear utilizando as condições otimizadas e padrões de formaldeído com concentrações entre 0,50 mg L⁻¹ e 7,00 mg L⁻¹.

Observa-se na Figura 18 relativa similaridade entre os resultados produzidos para cada concentração nas curvas dos estudos, apresentando maior similaridade na faixa de 0,50 mg L⁻¹ a 3,00 mg L⁻¹. As variações entre os resultados das curvas para cada concentração se devem às condições ambientais, instrumentais ou operacionais não identificadas e fora de controle no dia em que foram realizadas.

Também é possível constatar perda da linearidade em todas as curvas a partir da concentração de 3,00 mg L⁻¹ indicando a mesma como concentração final da faixa de trabalho.

A faixa de 0,50 mg L⁻¹ a 3,00 mg L⁻¹ apresentou linearidade, porém para se determinar se existe menor concentração que ofereça linearidade foram elaboradas três curvas analíticas em dias diferentes na faixa de 0,10 a 3,00 mg L⁻¹. Conforme as curvas

analíticas mostradas na Figura 19, o método apresentou linearidade com melhores resultados de coeficiente de correlação na faixa de 0,20 a 3,00 mg L⁻¹. Esta foi definida como faixa de trabalho por mostrar-se adequada para atender ao menor limite exigido de 0,30 mg L⁻¹ na classificação da emissão de formaldeído e por ser próxima à faixa linear citada no trabalho de Safavi e Ensafi (1991).

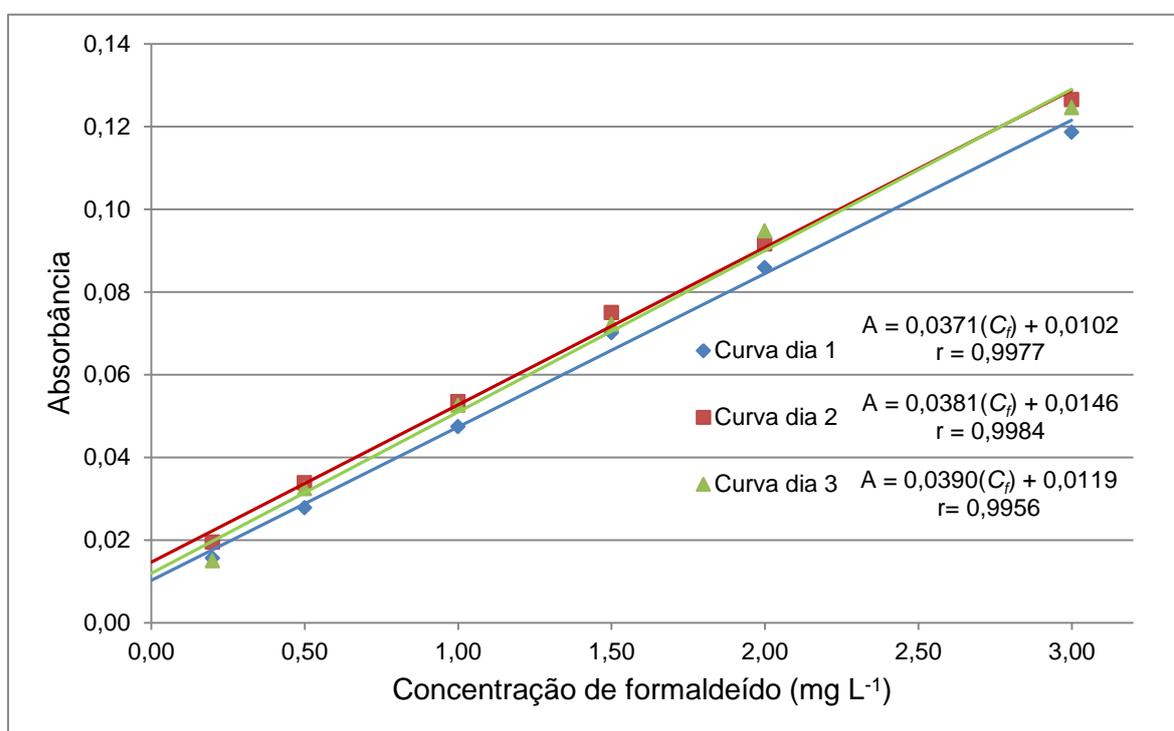


Figura 19. Curvas analíticas nas condições otimizadas.

4.4.2.2 Sensibilidade, Limite de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ) e Frequência de Amostragem

A sensibilidade de um método é a capacidade do mesmo em distinguir discretas variações de concentração do analito entre as amostras (LEITE, 2002; INMETRO, 2010). Assim, quanto maior for a inclinação da curva analítica oferecida pelo método, maior será também a sua sensibilidade. Conforme mostrado na Figura 19 o método mostrou ser sensível, apresentando coeficientes angulares bem próximos a 0,04 L mg⁻¹.

Conforme mencionado em 4.3.3.2, os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram definidos respectivamente como 3 s/b e 10 s/b , onde s é a estimativa de desvio padrão de 7 medidas do sinal do branco analítico e b é a inclinação da curva analítica obtida por regressão linear (SKOOG *et al.*, 2006; INMETRO, 2010; MILLER e MILLER,

2005; IUPAC, 2002). Os valores calculados foram $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ para o LD e de $0,08 \text{ mg L}^{-1}$ para o LQ, este último está abaixo da primeira concentração da curva analítica, portanto fora da faixa linear, demonstrando situar-se em região não contemplada pela curva. Dessa forma estabeleceu-se como LQ o valor da menor concentração de $0,20 \text{ mg L}^{-1}$, valor que atende ao menor limite de quantificação exigido de $0,30 \text{ mg L}^{-1}$ para classificação de emissão de formaldeído. O valor calculado de LD coincide com o valor citado no trabalho de Safavi e Ensafi (1991). A frequência de amostragem estimada foi de 50 amostras h^{-1} , valor superior ao de 35 ± 5 amostras h^{-1} descrito no referido trabalho.

4.4.2.3 Seletividade, precisão e exatidão

A seletividade se refere a qualidade do método de ser indiferente à presença de possíveis interferentes na quantificação do analito, ou seja, é a capacidade do método de quantificar o analito de forma exata na presença de interferentes. Por sua vez a precisão é a qualidade do método de reproduzir independentemente resultados idênticos com a mínima dispersão de valores entre si para a mesma amostra e a exatidão é a qualidade de obter resultados mais próximos possíveis do valor real, ou seja, do valor exato (LEITE, 2002; INMETRO, 2010, IUPAC, 2002).

Não estão disponíveis no mercado amostras com certificado de análise que garantam seu teor exato de formaldeído. Devido a esta impossibilidade, a avaliação da exatidão do método foi baseada em ensaios de recuperação do analito adicionado. A avaliação da seletividade também foi realizada pelos ensaios de recuperação e a avaliação da precisão foi realizada pelos valores de desvios padrão relativos (DPR). As avaliações procederam-se pela realização de ensaios em amostras reais de painéis de MDF gentilmente cedidas pela empresa MASISA DO BRASIL LTDA. A amostragem deste material procedeu-se de maneira aleatória obtendo-se amostras de espessuras e lotes variados com quantidades e tamanho dos corpos-de-prova descritos em 1.2.2 para o método Gas Analysis e em 1.2.3 para o Perforator.

Inicialmente foram realizadas extrações em 5 amostras de MDF pelo método Gas Analysis e em outras 5 amostras pelo Perforator. Os extratos aquosos obtidos foram enriquecidos com concentrações de formaldeído de $1,50 \text{ mg L}^{-1}$ para os procedentes do método Gas Analysis e de $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ para os do Perforator. As quantificações nos extratos foram realizadas em triplicata e os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados obtidos em ensaios com amostras reais e amostras reais enriquecidas.

Identificação da amostra	Conteúdo de formaldeído presente, mg L ⁻¹)	Conteúdo de formaldeído adicionado, mg L ⁻¹	Conteúdo de formaldeído encontrado, mg L ⁻¹
1	1,10 ± 0,02	0,50	1,63 ± 0,05
2	1,14 ± 0,05	0,50	1,7 ± 0,1
3	1,23 ± 0,03	0,50	1,75 ± 0,06
4	0,86 ± 0,05	0,50	1,36 ± 0,02
5	0,94 ± 0,02	0,50	1,44 ± 0,01
6	< 0,20	1,50	1,48 ± 0,04
7	< 0,20	1,50	1,41 ± 0,08
8	< 0,20	1,50	1,42 ± 0,02
9	< 0,20	1,50	1,38 ± 0,03
10	< 0,20	1,50	1,38 ± 0,08

Com os dados da Tabela 6, calcularam-se os desvios padrão relativos (DPR) entre 1,8% e 5,8% nas amostras não enriquecidas e entre 0,7% e 6,0% nas amostras enriquecidas, calculando-se recuperações entre 97% e 106% (MILLER e MILLER, 2005; INMETRO, 2010; SKOOG *et al.*, 2006). Valores de DPR abaixo de 10% para avaliação da precisão e de recuperação entre 90% e 110% para avaliação da exatidão e da seletividade, são geralmente aceitáveis para a maioria dos laboratórios de rotina. Portanto, estes resultados indicam precisão, exatidão e seletividade aceitáveis no critério destes laboratórios, o que sugere ser possível o emprego do método em análises de rotina.

Posteriormente, foi realizado um estudo comparativo entre este método e o da acetilacetona para verificar o grau de equivalência entre ambos. Foram realizadas quantificações de formaldeído em outras 26 amostras reais pelos dois métodos citados. A Figura 20 apresenta os resultados das determinações realizadas em triplicata.

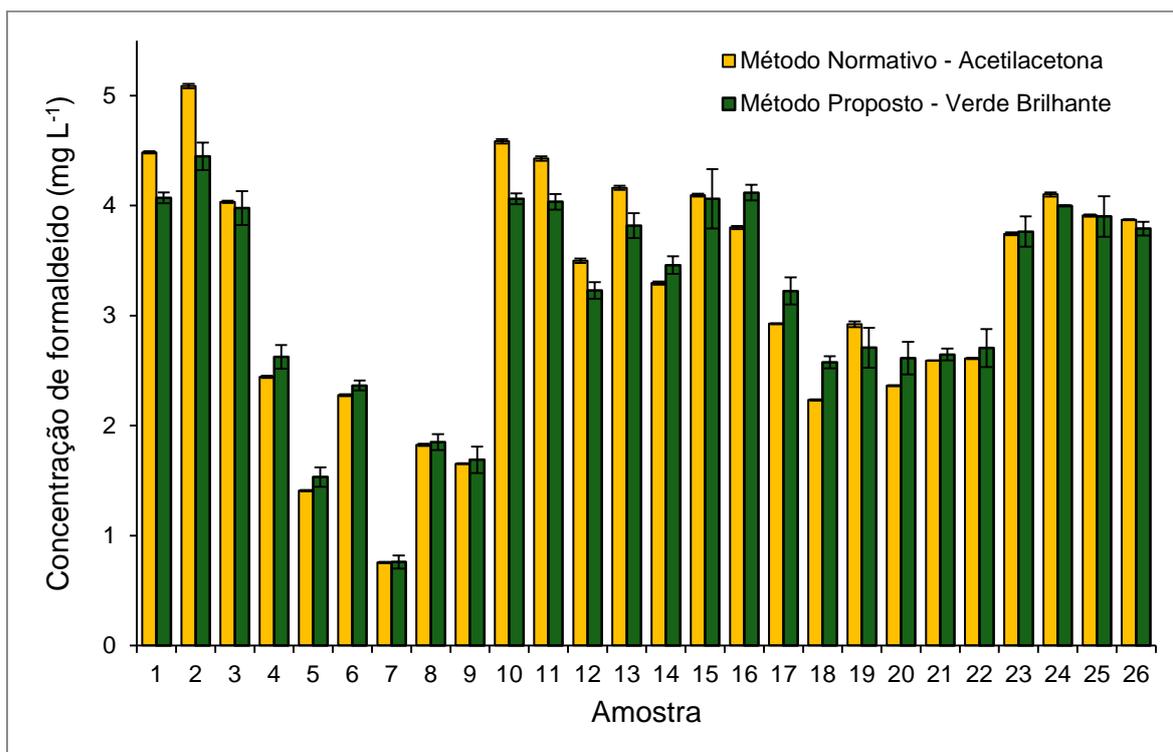


Figura 20. Resultados de concentração de formaldeído em amostras reais pelo método normativo da acetilacetona e pelo método acoplado à FIA da inibição da reação verde brilhante – sulfito com aquecimento.

Verifica-se que os resultados foram bastante similares, não se observando valores discrepantes nem tendências sistemáticas entre os resultados dos dois métodos. Os desvios padrão relativos obtidos para o método da acetilacetona foram entre 0,03% e 0,90% e para o método do verde brilhante-sulfito foram entre 0,15% e 7,77%, todos menores que 10% e normalmente aceitos em laboratórios de rotina. Para a comparação dos métodos foi aplicada a ferramenta estatística do teste *t* pareado. Este teste utiliza-se do mesmo procedimento do teste *t* normal, diferenciando-se por analisar pares de dados focalizando as diferenças entre os resultados (VOGEL, 1992; MILLER e MILLER, 2005; SKOOG *et al.*; 2006).

O valor de *t* é calculado conforme a equação 11.

$$t = \frac{\bar{d}}{s_d} \sqrt{N} \quad (11)$$

Onde:

- *t* é o valor calculado do teste;

- \bar{d} é a média aritmética das diferenças dos pares (dois resultados obtidos, cada um por um

método, para a mesma amostra) igual a $\sum d_i/N$, sendo d_i a diferença de cada par e N o número de pares;

- S_d é o desvio padrão das diferenças dos pares;

- N é o número de pares.

O valor calculado de **t** é então comparado com o valor de **t** tabelado para o nível de confiança desejado e para o número de graus de liberdade (N – 1) do estudo. Caso o valor calculado de **t** seja menor ou igual ao valor de **t** tabelado (também chamado de **t** crítico) os métodos são equivalentes entre si, em caso contrário não o são (VOGEL, 1992; MILLER e MILLER, 2005; SKOOG *et al.*; 2006).

Para o estudo comparativo com as 26 amostras em um nível de confiança de 95% e com 25 graus de liberdade encontra-se o valor de **t** tabelado de 2,06, obtendo-se menor valor de 0,81 para o **t** calculado. Como o **t** calculado é menor que o **t** tabelado, demonstra-se que os métodos são equivalentes, portanto confirmando que o método acoplado à FIA pela inibição da reação verde brilhante - sulfito com aquecimento possui seletividade, precisão e exatidão aceitáveis, corroborando ser possível a utilização desse método em análises de rotina.

4.4.2.4 Comparação dos parâmetros de mérito

Na Tabela 7 são mostrados os valores dos parâmetros de mérito do método da acetilacetona, dos métodos espectrofotométricos acoplados à FIA e do método proposto.

Nesta tabela nota-se que o método proposto apresentou valores de parâmetros de mérito próximos ao descrito por Safavi e Ensafi (1991), destacando-se a melhora na frequência de amostragem e a diminuição de precisão, que apresenta valor satisfatório. Assim como o método descrito na literatura (SAFAVI e ENSAFI, 1991), este método também não abrange toda a faixa coberta pelo método da acetilacetona (NASH, 1953), sendo necessária a utilização de um sistema FIA de diluição automática ou do uso de diluições para viabilizar quantificações em extratos com concentrações superiores a 3,00 mg L⁻¹.

Tabela 7. Parâmetros de mérito – Método normativo da acetilacetona e métodos de quantificação de formaldeído por espectrofotometria de absorção molecular acoplada à FIA.

Referência	Reação	LD (mg L ⁻¹)	Faixa (mg L ⁻¹)	Frequência de amostragem (amostras h ⁻¹)	DPR (%) / concentração de formaldeído (mg L ⁻¹)
NASH, 1953	acetilacetona	-	0,15 a 15	Não aplicável	-
SAFAVI e ENSAFI, 1991	Inibição Verde Brilhante – Sulfito	0,02	0,04 a 3	35 ± 5	0,2 / 1,0
ZHANG <i>et al</i> , 2004	Catalítica Bromato - Cristal violeta	0,007	0,018 a 1400	15	1,2 / 1,0 2,3 / 0,1
ENSAFI e NAZEMI, 2007	Catalítica Bromato – Vermelho pirogalol	0,36	0,47 a 40	30 ± 5	3,9 / 2,5 2,1 / 5,0 0,7 / 20
LI <i>et al.</i> , 2008	Metil acetoacetato	0,0015	0,0075 a 0,6	21	1,2 / 0,15
Método proposto (item 4.4)	Inibição Verde Brilhante – Sulfito	0,02	0,2 a 3	50	0,7 a 6,0 / diversas

5 CONCLUSÕES

Foi evidenciada a inviabilidade de acoplamento do método da acetilacetona ao sistema FIA nas condições experimentais estudadas, não sendo possível estabelecer método acoplado similar ao normativo.

Também não se obteve êxito na reprodução integral do método da inibição da reação verde brilhante-sulfito descrito por Safavi e Ensafi (1991), em parte devido às limitações operacionais de material disponível para confecção das bobinas de reação. Porém deve-se ressaltar que o desempenho apresentado foi satisfatório para aplicações na faixa restrita de $1,21 \text{ mg L}^{-1}$ a $3,00 \text{ mg L}^{-1}$.

O método proposto da inibição da reação verde brilhante-sulfito com aquecimento atendeu o objetivo geral do trabalho, tendo apresentado resultados compatíveis com dados já existentes na literatura. Esse método demonstrou ser seletivo e sensível ao formaldeído, possuir resposta linear na faixa de trabalho, apresentar limites de detecção e de quantificação adequados para atender as normas de classificação de emissão em painéis de madeira, ter frequência de amostragem que atende às necessidades de laboratórios de rotina e possuir precisão e exatidão adequadas e compatíveis para ser implantado na rotina laboratorial na sua faixa de trabalho. Um aspecto importante é que o uso deste método pode ser em conjunto com as normas europeias EN 120, EN 717-2 e EN 717-3 por estas recomendarem a quantificação de formaldeído pelo método da acetilacetona, mas a permitirem por qualquer outro método espectrofotométrico adequado, mantendo-se assim o aspecto normativo.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Pode-se vislumbrar algumas perspectivas de estudos no método da inibição verde brilhante-sulfito com aquecimento:

Variação nos comprimentos das bobinas de reação para otimização do menor percurso analítico;

Variação nas concentrações de verde brilhante e sulfito para otimização do melhor sinal analítico produzido com maior frequência de amostragem possível;

Alteração no sistema de injeção da amostra também visando a otimização do melhor sinal com maior frequência possível;

Realização de ensaios com possíveis interferentes tais como etanal, propanal e butanal, para comprovar a não interferência e / ou sua ausência nos extratos por estes serem originados de água deionizada;

Realização de estudos para normatização deste método;

Estudo de método alternativo ou de alterações neste método para atender a maior faixa de trabalho exigido pelas normas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

3M COMPANY, Occupational health and environmental safety, Determination of formaldehyde vapors in air using 3M 3721 formaldehyde monitors, 2002.

ABBASI, S.; ESFANDYARPOUR, M.; TAHER, M.A.; DANESHFAR, A. Catalytic-kinetic determination of trace amount of formaldehyde by the spectrophotometric method with a bromate-Janus green system, *Spectrochimica Acta Part A*, 67, 578-581, 2007.

ABNT NBR 14810-2, Norma Brasileira - *Chapas de madeira aglomerada, parte 2: requisitos*, Brasil, 2006.

ABNT NBR 14810-3, Norma Brasileira - *Chapas de madeira aglomerada, parte 3: métodos de ensaio*, Brasil, 2006.

ABNT NBR 15316-2, Norma Brasileira - *Chapas de fibras de média densidade, parte 2: requisitos*, Brasil, 2009.

ABNT NBR 15316-3, Norma Brasileira - *Chapas de fibras de média densidade, parte 3: métodos de ensaio*, Brasil, 2009.

AFKHAMI, A.; REZAEI, M. Sensitive spectrophotometric determination of formaldehyde by inhibition of the malachite green-sulfite reaction, *Microchem. J.*, 63, 243-249, 1999.

AGILENT TECHNOLOGIES, INC. *Agilent 1100 Series Micro Vacuum Degasser Reference Manual*, Germany, Agilent Technologies Deutschland GmbH, 1 ed, 2002.

ASTM D 5582, *Standard Test Method for Determining Formaldehyde Levels from Wood Products Using a Desiccator*, U.S.A., 2000.

BURINI, G., COLI, R. Determination of formaldehyde in spirits by high performance liquid chromatography with diode-array detection after derivatization, *Anal. Chim. Acta*, 511, 155-158, 2004.

CHAN, W.H.; XIE, T.Y. Adsorption voltammetric determination of $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ levels formaldehyde via in situ derivatisation with Girard's reagent T, *Anal. Chim. Acta*, 339, 173-179, 1997.

EN 120, European Standard - *Wood-based panel products – Determination of formaldehyde content – Extraction method (known as perforator method)*, 1992.

EN 717-2, European Standard - *Wood-based panel products – Determination of formaldehyde release by the gas analysis method*, 1995.

EN 717-3, European Standard - *Wood-based panel products – Determination of formaldehyde release by the flask method*, 1996.

EN 13986, European Standard - *Wood-based panels for use in construction – Characteristics, evaluation of conformity and markings method*, 1996.

ENSAFI, A.A.; ABASSI, E. Sensitive reaction rate method for the determination of low levels of formaldehyde with photometric detection, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363, 376-379, 1999.

ENSAFI, A.A.; NAZEMI, Z. Determination of formaldehyde by its catalytic effect on the oxidation of pyrogallol red by bromate using flow-injection spectrophotometric detection, *Journal of Analytical Chemistry*, 62, 987-991, 2007.

FAGNANI, E.; MELIOS, C.B.; PEZZA, L.; PEZZA, H.R. Chromotropic acid-formaldehyde reaction in strongly acidic media. The role of dissolved oxygen and replacement of concentrated sulphuric acid, *Talanta*, 60, 171-176, 2003.

GIGANTE, A.C.; GOTARDO, M.A.; TOGNOLLI, J.O.; PEZZA, L.; PEZZA, H.R. Spectrophotometric determination of formaldehyde with chromotropic acid in phosphoric acid medium, *Microchem. J.*, 77, 47-51, 2004.

GIROUSI, S.T.; GOLIA, E.E.; VOULGAROPOULOS, A.N.; MAROULIS, A.J. Fluorimetric determination of formaldehyde, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 358, 667-668, 1997.

HELALEH, M.; KUMEMURA, M.; FUJII, S.I.; KORENAGA, T. A new fluorimetric method for the determination of formaldehyde in air based on liquid droplet sampling technique, *Analyst*, 126, 104-108, 2001.

HO, M.H.; RICHARDS, R.A. Enzymatic method for the determination of formaldehyde, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 201-204, 1990.

HO, M.H.; SAMANIFAR, M. Spectrophotometric determination of formaldehyde by using formaldehyde dehydrogenase, *Anal. Chim. Acta*, 215, 249-257, 1988.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. *Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos – DOQ – CGCRE – 008*. Revisão 03. Fevereiro / 2010.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. Harmonized Guidelines for Single-Laboratory Validation of Methods of Analysis (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 74, 5, 835–855, 2002.

IWAKIRI, S. *Painéis de Madeira Reconstituída*, Curitiba, PR, Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná, 2005.

JAS 233, Japanese Standard - *Japanese Agricultural Standard for Plywood* – MAFF Notification N° 233, 2003.

JIS A 1460, Japanese Standard - *Building boards Determination of formaldehyde emission – Desiccator method*, Japan, 2001.

JIS A 5905, Japanese Standard - *Fibreboards*, Japan, 2003.

JIS A 5908, Japanese Standard - *Particleboard*, Japan, 2003.

JONES, S.B.; TERRY, C.M.; LISTER, T.E.; JOHNSON, D.C. Determination of submicromolar concentrations of formaldehyde by liquid chromatography, *Anal. Chem.*, 71, 4030-4033, 1999.

KARLBERG, B.; PACEY, G.E. *Flow Injection Analysis – A Practical Guide*, Elsevier Science, 1989.

KHODER, M.I.; SHAKOUR, A.A.; FARAG, S.A.; HAMEED, A.A.A. Indoor and outdoor formaldehyde concentrations in homes in residential areas in Greater Cairo, *J.E.M.*, 2, 123, 2000.

KIM, S.; KIM, J.A.; KIM, H.J.; KIM, S.D. Determination of formaldehyde and TVOC emission factor from wood-based composites by small chamber method, *Polymer Testing*, 25, 605-606, 2006.

KORPAN, Y.I.; GONCHAR, M.V.; SIBIRNY, A.A.; MARTELET; EL'SKAYA, A.V.; GIBSON T.D.; SOLDATKIN A.P. Development of highly selective and stable potentiometric sensors for formaldehyde determination, *Biosens. Bioelectron.*, 15, 77-83, 2000.

LARGIUNI, O.; UDISTI, R.; TRAVERSI, R.; PICCARDI, G. Sensitivity enhancement of the formaldehyde fluorimetric determination by the use of a surfactant, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 82, 97-112, 2002.

LEITE, F. *Validação em Análise Química*, Campinas, SP, Editora Átomo, 4 ed, 2002.

LEVIN, J.O.; LINDAHL, R.; ANDERSON, K. A passive sampler for formaldehyde in an air using 2,4-dinitrophenylhydrazine coated glass fiber filters, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 1273-1276, 1986.

LI, Q.; OSHIMA, M.; MOTOMIZU, S. Flow-injection spectrofluorometric determination of traces amounts of formaldehyde in water after derivatization with acetoacetanilide, *Talanta*, 72, 1675-1680, 2007.

LI, Q.; SRITHARATHIKUN, P.; OSHIMA, M.; MOTOMIZU, S. Development of novel detection reagent for simple and sensitive determination of trace amounts of formaldehyde and its application to flow injection spectrophotometric analysis, *Analytica Chimica Acta*, 612, 165-172, 2008.

LIPARI, F.; SWARIN, S.J. 2,4-Dinitrophenylhydrazine coated florisil sampling cartridges for the determination of formaldehyde in air, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 70-74, 1985.

LOWE, D.C.; SCHMIDT, U.; EHHALT, D.E. Determination of formaldehyde in clean air, *Environ. Sci. Technol.*, 15, 819-823, 1981.

MARUTZKY, R. Global formaldehyde regulations and requirements: Current situation and developments, apresentação do 6th European Wood-based Panel Symposium, Hanover, October 10th, 2008. Disponível em http://www.wki.fraunhofer.de/secure/E38wb955Ps019H4nn0v37/24_Marutzky_2.pdf. Acesso em: 12 de março de 2010.

MILLER, J.N.; MILLER, J.C. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Harlow, Pearson Education Limited, 5 ed, 2005.

NASH, T. The Colorimetric Estimation of Formaldehyde by Means of the Hantzsch Reaction, *Biochem. J.*, 55, 416-421, 1953.

NIOSH, Formaldehyde by Vis., *NIOSH Manual of analytical methods*, method n° 3500, 4th edition, The National Institute for Occupational Safety and Health, 1994.

OLIVEIRA, I.R.W.Z.; VIEIRA, I.C. Construção e aplicação de biossensores usando diferentes procedimentos de imobilização da peroxidase de vegetal em matriz de quitosana, *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 5, 932-939, 2006.

PINHEIRO, H.L.C.; DE ANDRADE, M.V.; DE PAULA PEREIRA, P.A.; DE ANDRADE, J.B. Spectrofluorimetric determination of formaldehyde in air after collection onto silica cartridges coated with Fluoral P, *Microchem. J.*, 78, 15-20, 2004.

REMADE – *Revista da madeira*, nº 71, 2003. <http://www.remade.com.br>.

RISHOLM-SUNDMAN, M.; LARSEN, A.; VESTIN E.; WEIBULL A. Formaldehyde emission – Comparison of different standard methods, *Atmospheric Environment*, 41, 3193-3202, 2007.

ROCHA, F.R.P.; MARTELLI, P.B.; REIS, B.F. Experimentos didáticos utilizando sistema de análise por injeção em fluxo, *Química Nova*, 23(1), 119-125, 2000.

RŮŽIČKA, J.; HANSEN, E.H. *Flow Injection Analysis*, New York, USA, John Wiley & Sons, 2 ed, 1988.

SAFAVI, A.; ENSAFI, A.A. Flow injection determination of traces of formaldehyde by brilliant green-sulphite reaction with spectrophotometric detection, *Anal. Chim. Acta*, 252, 167-171, 1991.

SANTOS, J.C.C., Dissertação de Mestrado: Avaliação e síntese de corantes fenotiazínicos para determinação espectrofotométrica de sulfeto e sulfito empregando sistemas de análise em fluxo, Universidade Federal da Bahia, 2004.

SAKAI, T.; TANAKA, S.C.; TESHIMA, N.; YASUDA, S.; NOBUO, U. Fluorimetric flow injection analysis of trace amount of formaldehyde in environmental atmosphere with 5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione, *Talanta*, 58, 1271-1278, 2002.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. *Princípios de Análise Instrumental*, Porto Alegre, Bookman, 5 ed, 2002.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. *Fundamentos de Química Analítica*, São Paulo, Pioneira Thomson Learning, 8 ed, 2006.

TANNER, R.L.; MENG, Z. Seasonal variations in ambient atmospheric levels of formaldehyde and acetaldehyde, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 723-726, 1984.

MERCK & CO., INC., *The Merck Index*, New Jersey, 40^oed, 2006.

TOMCIK, P.; MRAFKOVA L.; BUSTIN, D. Microanalytical determination of formaldehyde by direct titration with hydroxylamine using interdigitated microelectrode array bioamperometric end-point indicator, *Mikrochim. Acta.*, 141, 69-72, 2003.

TROJANOWICZ, M. *Flow Injection Analysis – Instrumentation and Applications*, World Scientific Pub Co Inc, 2000.

UTTERBACK, D.F.; MILLINGTON, D.S.; GOLD, A. Characterization and determination of formaldehyde oligomers by capillary column gas chromatography, *Anal. Chem.*, 56, 470-473, 1984.

VELIKONJA, S.; JARC, I.; ZUPANCIC-KRALJ, L.; MARSEL J. Comparison of gas chromatography and spectrophotometric techniques for the determination of formaldehyde in water, *J. Chromatogr. A.*, 704, 449-454, 1995.

VOGEL, A. *Análise Química Quantitativa*, Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 5 ed, 1992.

ZHANG, Z.Q.; YAN, H.T.; YUE, X.F. Catalytic determination of trace formaldehyde with a flow injection system using the indicator reaction between crystal violet and bromate, *Microchim. Acta*, 146, 259-263, 2004.

ZHANG, Z.Q.; ZHANG, H.; HE, G.F. Preconcentration with membrane cell and adsorptive polarographic determination of formaldehyde in air, *Talanta*, 57, 317-322, 2002.