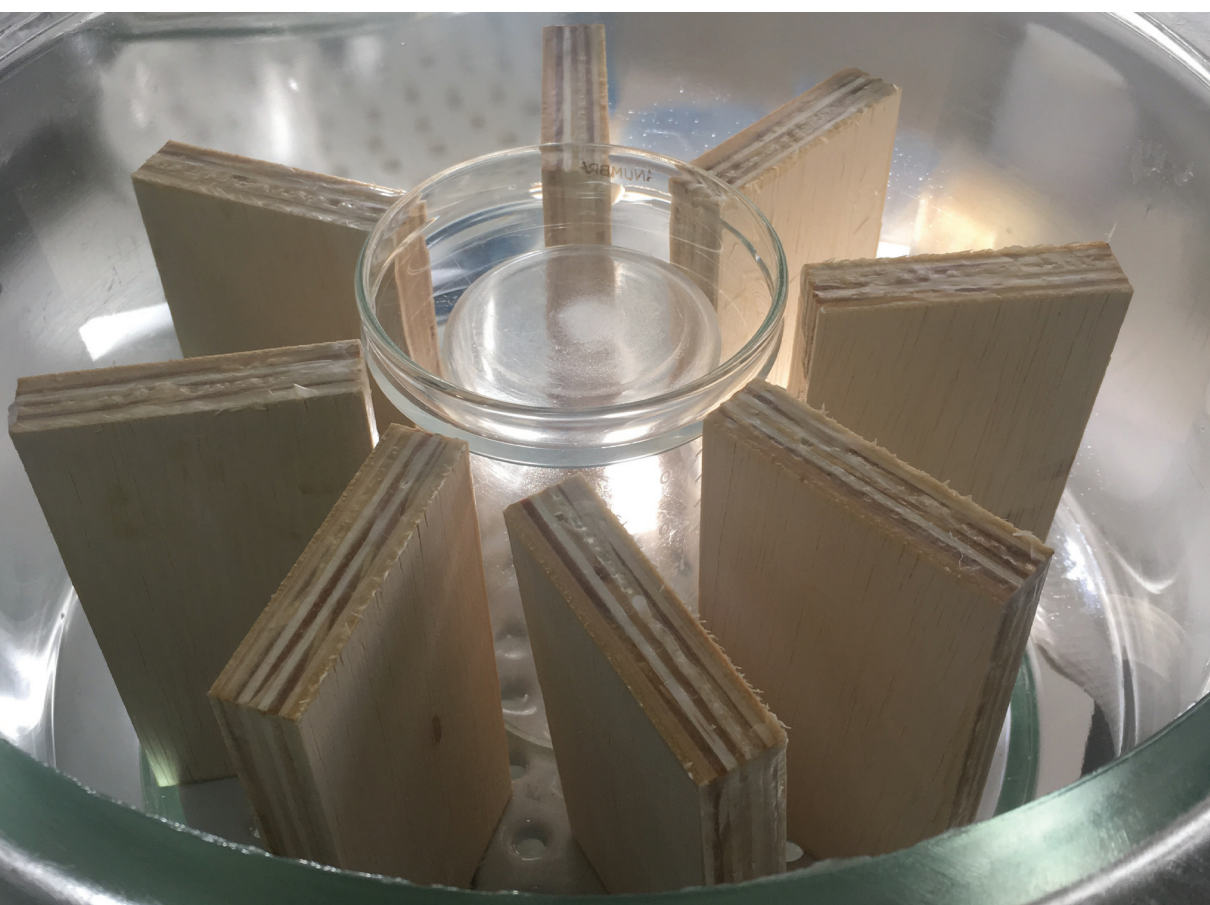




COMUNICADO
TÉCNICO

426

Colombo, PR
Dezembro, 2018



Determinação de formaldeído pelo método dessecador utilizando reagente analítico acetilacetona: modificação da norma ASTM D 5582

Washington Luiz Esteves Magalhães
Mirela Artner

Determinação de formaldeído pelo método dessecador utilizando reagente analítico acetilacetona: modificação da norma ASTM D 5582

Washington Luiz Esteves Magalhães, Engenheiro químico, doutor em Ciências e Engenharia de Materiais, pesquisador da Embrapa Florestas, Colombo, PR; **Mirela Artner**, Química, mestranda em Engenharia e Ciência dos Materiais, bolsista Capes/UFPR, Curitiba, PR.

A determinação do teor de formaldeído emitido por painéis de madeira é um parâmetro importante para avaliar os efeitos causados por ele ao meio ambiente e à saúde (Risholm-Sundman et al., 2007). Com o intuito do controle destas emissões, foram elaborados diversos testes para monitorá-las (JIS A 1460, EN 120, ASTM 6007, NBR 148102) (Yu; Crump, 1999). Entre estes métodos está o dessecador, onde as amostras de painéis de madeira são colocadas dentro dele e fechado, sob condições de temperatura e umidade controladas. O formaldeído emitido pelas amostras é absorvido em água destilada para posterior quantificação por via da espectrofotometria na região do ultravioleta e visível (ASTM International, 2014).

Para o método mencionado pela norma ASTM D5582-2014 é utilizado ácido cromotrópico, em meio fortemente ácido como cromóforo, para a quantificação do formaldeído (ASTM International, 2014). Este método analítico é relativamente simples e específico para o analito. Contudo, a principal desvantagem consiste no uso de ácido sulfúrico concentrado aquecido, devido à sua periculosidade e corrosividade (Fagnani et al., 2003).

A derivatização do formaldeído também pode ser obtida pela reação de Hantzsch adaptada, tratando-se também de uma reação seletiva que, em solução aquosa, utiliza a acetilacetona que irá reagir com o formaldeído e a amônia para formar 3,5-diacetil-1,4-di-hidrolutidina (DDL) (Bolognesi, 2010), como ilustrado na Figura 1. As vantagens do método de Hantzsch é o uso de reagentes pouco nocivos e reações que ocorrem sob condições brandas (Nash, 1953).

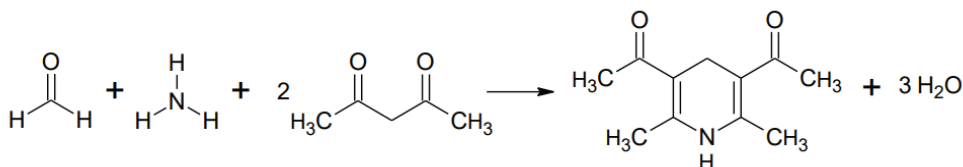


Figura 1. Reação do formaldeído para formação do DDL.

Fonte: Bolognesi, 2010.

Material e métodos

Aparatos: Dessecador de vidro 10,5 L, prato de porcelana, placa de Petri de vidro 100 mm x 20 mm, béquer de vidro de 400 mL, banho-maria, incubadora com controle de umidade e temperatura.

Aparatos analíticos: Espectrofotômetro UV-Vis, cubeta de vidro 10 mm, pHmetro, pipetas volumétricas 2.5 mL, 4 mL, 5 mL, 10 mL, 15 mL, 30 mL e 60 mL, balões volumétricos de 50 mL, 100 mL e 1.000 mL, béquer de vidro 500 mL, proveta de vidro de 50 mL, bureta de 50 mL, pipetador automático de volume variável até 10 mL, ponteiras para pipetador.

Reagentes: Acetilacetona P.A., acetato de amônio P.A, solução de formaldeído 37%, ácido clorídrico 0.1 N, sulfito de sódio 1.0 M, parafina sólida.

Amostras: 8 corpos de prova de 70 ± 2 mm x 127 ± 2 mm.

Preparo dos reagentes

Acetato de amônio 20% (m/v): Em um béquer de 500 mL pesar 200 g de acetato de amônio P.A., adicionar água destilada até completar a dissolução, adicionar o conteúdo em balão volumétrico de 1.000 mL, completar o volume com água destilada até o menisco. Armazenar a solução em frasco âmbar.

Acetilacetona 0,4% (v/v): Adicionar acetilacetona P.A com uma pipeta volumétrica de 4 mL em balão de 1.000 mL, completar o volume com água destilada até o menisco. Armazenar a solução em frasco âmbar.

Preparo e condicionamento das amostras

Selagem dos corpos de prova: Em parafina líquida derretida, mergulhar as laterais das amostras de painéis de madeira, retirar o excesso da superfície como mostrado na Figura 2, de acordo com ASTM D 5582 (ASTM International, 2014).

Condicionamento das amostras: Controlando umidade ($50 \pm 10\%$) e temperatura ($24 \pm 1^\circ\text{C}$), manter por sete dias em uma incubadora conforme a norma ASTM D 5582 (ASTM International, 2014).

Extração: Retirar todo material desseccante do dessecador, tal como sílica gel, em seguida utilizar o béquer de 400 mL invertido como suporte para a placa de Petri, não removendo o prato de porcelana.

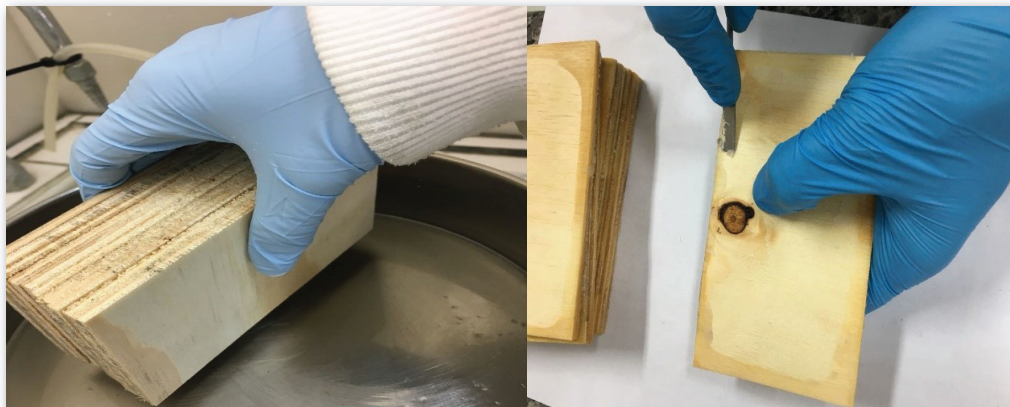


Figura 2. Selagem dos corpos de prova e remoção do excesso de parafina.

Adicionar 25 mL de água destilada na placa de Petri. Colocar oito corpos de prova selados com parafina dentro do dessecador e fechá-lo em seguida, certificando-se de que o dessecador esteja bem vedado, conforme Figura 3.



Figura 3. Extração de formaldeído pelo método dessecador.

As amostras permanecerão durante duas horas no dessecador, mantendo-se a temperatura do conjunto em 24 ± 1 °C, durante a extração.

Leitura das amostras de água por espectrofotometria UV-Vis

Após o período de extração, pipetar 10 mL da amostra de água coletada no dessecador, em balão de 50 mL. Em seguida pipetar 10 mL de solução de acetilacetona 0,4% e 10 mL de acetato de amônio 20%. Fazer teste em duplicata.

Homogeneizar as amostras e levar ao banho-maria por 10 minutos a 65 °C. Tirar do banho-maria e deixar as amostras em repouso fora do alcance da luz, por uma hora.

Ajustar o comprimento de onda do espectrômetro para 412 nm e fazer a leitura de absorbância das amostras.

O teor de formaldeído emitido pelas amostras em mg/L pode ser obtido substituindo o valor de absorbância encontrado experimentalmente em x, na equação da reta obtida pela curva de calibração (Equação 3). Para o cálculo da concentração final deve ser levado em conta o fator de correção para a temperatura, como descrito em ASTM D5582 (ASTM International, 2014).

Curva de calibração

Solução padrão A: Em um balão de 1.000 mL adicionar 2,7 mL de solução de formaldeído 37%, completando o volume com água destilada. Esta será a solução padrão A.

Concentração da solução padrão A: Em um béquer de 150 mL adicionar 50 mL da solução A. Adicionar 20 mL da solução de sulfito de sódio 1 M (se necessário ajustar o pH desta solução a 9,5 com hidróxido de sódio 0,1 (mol/L)). O pH da solução irá subir, sendo necessário ajustá-lo com ácido clorídrico 0,1 N até pH original da solução (9,5). Realizar esta análise em duplicata conforme norma ASTM D5581 (ASTM International, 2014).

Equação 1:

$$\text{Concentração real A } \left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}} \right) = \frac{\text{volume de HCl gasto (mL)} \times \text{Normalidade da solução de HCl} \times 30,03 \text{ milieq.}}{50(\text{mL})}$$

Solução padrão B: Com auxílio de um pipetador automático adicionar em balão de 1.000 mL, o valor correspondente a 5 mL (ver cálculo 2) da solução A e completar com água destilada.

Equação 2:

$$\text{Volume de solução A (mL)} = \frac{5,0 \text{ mL} \times 1 \text{ mg/mL}}{\text{Concentração real de A (mg/mL)}}$$

A Figura 4 elucida o preparo das soluções padrões A e B, e suas respectivas concentrações, contudo é necessário calcular as concentrações reais, os testes para concentrações das soluções padrões devem ser feitos em triplicata, com reagentes padronizados.

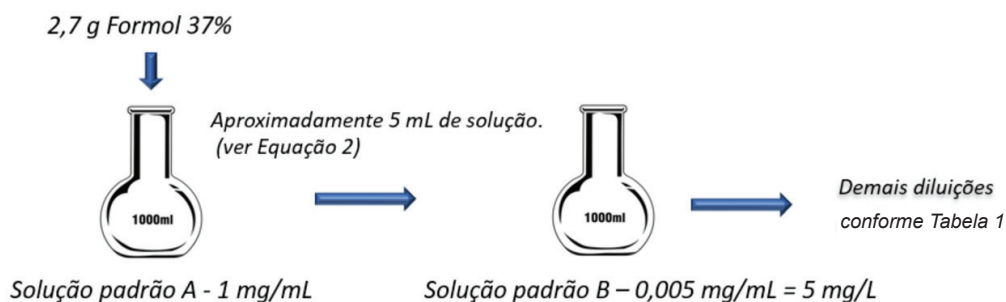


Figura 4. Preparo das soluções padrões A e B.

A partir da solução padrão B de concentração 5 mg/L, realizar as seguintes diluições em balões de 100 mL seguindo a Tabela 1, após realizar a adição de 10 mL de cada solução em balão de 50 mL e seguir o procedimento equivalente ao da leitura de absorbância das amostras de água por espectrofotometria UV-Vis.

Tabela 1. Diluição para preparar as soluções padrão, que servirão para obter os pontos da curva de calibração.

Volume da solução padrão B de 5 mg/L para o balão de 100 mL	Concentração da solução no balão de 50 mL (mg/L)
Zero	Zero
2,5	0,125
5,0	0,250
10,0	0,500
15,0	0,750
30,0	1,50
60,0	3,00

Apresentar a curva de calibração em concentração (ppm) x absorvância a 412 nm; utilizar a função de regressão linear para obter a equação da curva. O valor de R^2 deve ser o mais próximo de 1 conforme mostra a Figura 5.

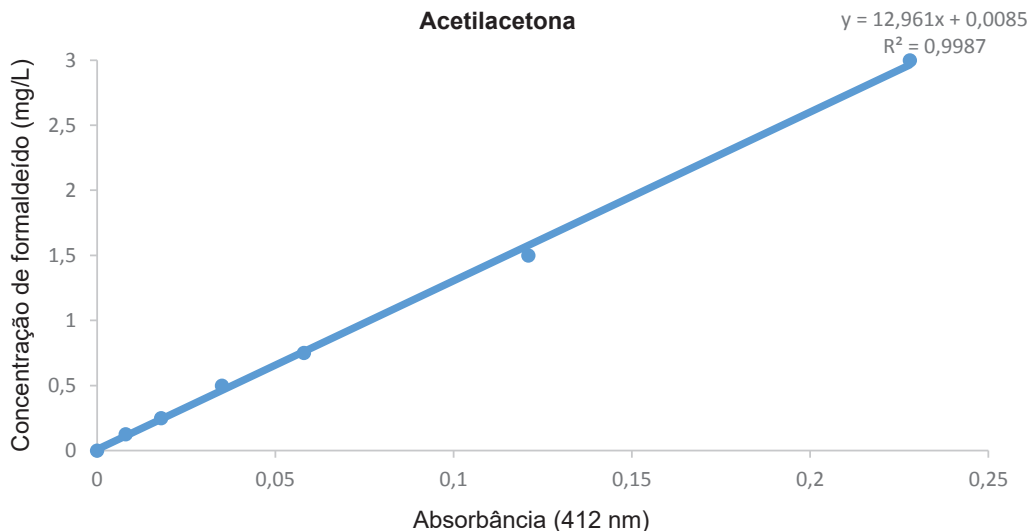


Figura 5. Curva de calibração para determinação de formaldeído pelo método da acetilacetona proposto neste trabalho.

Experimental

Cálculo das concentrações das soluções padrões A e B.

Para o ajuste a 9,5 de pH da solução padrão A, realizados em duplicata, foram gastos os 17,6 mL e 17,8 mL de HCl 0,1N. A média da concentração real de formaldeído em solução obtida pela Equação 1 foi 1,06 mg/mL. A fim de corrigir o volume adicionado para o preparo da solução B, foi adicionado ao balão volumétrico de 1.000 mL o volume de 4,72 mL de solução A, seguindo a Equação 2. As demais diluições seguiram os valores adotados pela Tabela 1.

Equação linear da reta

A equação 3 foi obtida experimentalmente pelo método com acetilacetona por regressão linear do gráfico que consta na Figura 5.

Equação 3 - Equação linear da reta pelo método Acetilacetona

Concetração de formaldeído em $\frac{mg}{L}$ = 12.961 x (absorbância) + 0.0085

Após o término das diluições também foi realizado o teste utilizando o ácido cromotrópico como reagente analítico. Foram adicionados em balões de 25 mL, 4 mL de solução de formaldeído, conforme as concentrações da Tabela 1, 0,1 mL de ácido cromotrópico 1% (m/v) e 6 mL de H₂SO₄ concentrado. Após 1 hora em repouso, foram feitas as leituras das absorbâncias a 580 nm, obtendo-se o gráfico da Figura 6.

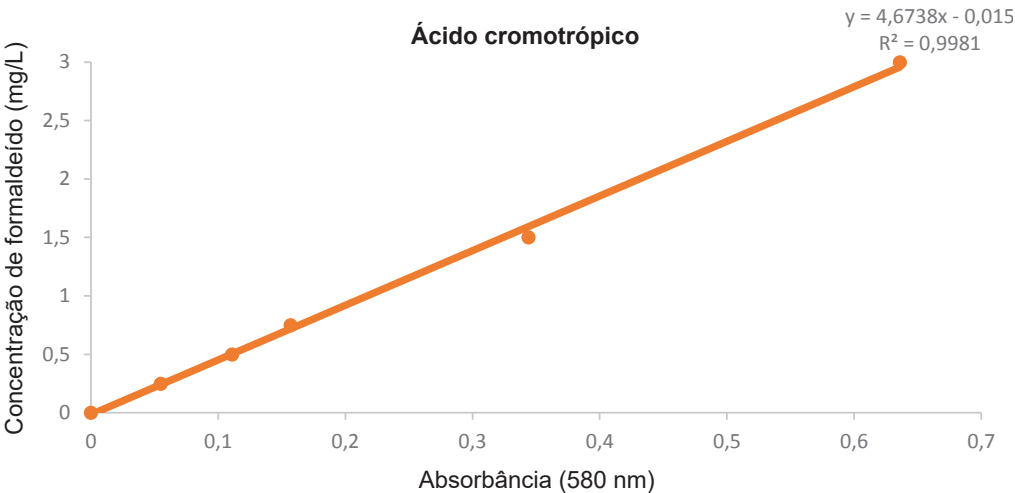


Figura 6. Curva de calibração para determinação de formaldeído pelo método da ASTM D 5582 usando ácido cromotrópico.

Equação 4 - Equação linear da reta pelo método ácido cromotrópico

Concetração de formaldeído em $\frac{mg}{L}$ = 4.6738 x (absorbância) + 0.015

Comparativo entre métodos

A fim de validar a metodologia utilizada neste trabalho foi medida a emissão de formaldeído em painéis de madeira feitos com resina a base de ureia formaldeído.

As análises foram realizadas em triplicatas obtendo-se, como concentração final, a média simples de $1,66 \pm 0,06$ mg/L e $1,68 \pm 0,05$ mg/L, para metodologia com acetilacetona e ácido cromotrópico, respectivamente, sendo realizados testes com 5% de significância, sendo que as médias das concentrações encontradas não foram estatisticamente diferentes (Figura 7).

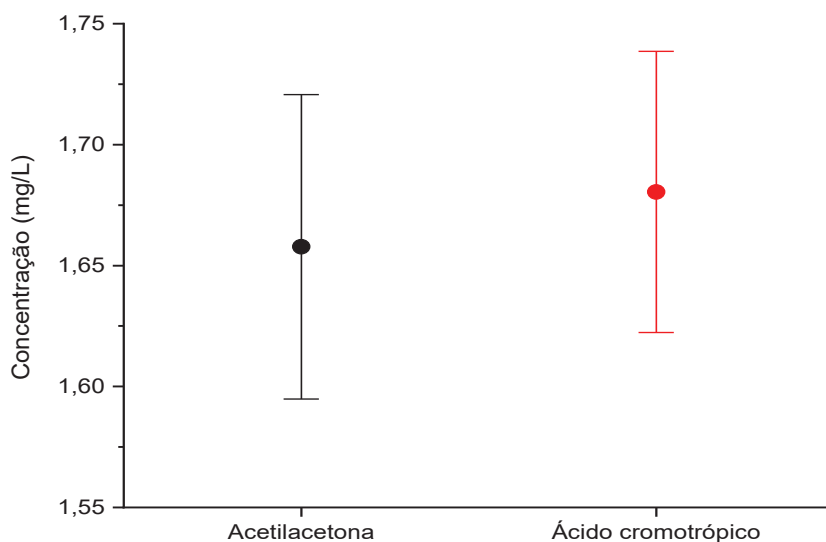


Figura 7. Comparativo entre métodos com 0,05 de significância.

Conclusão

A partir do método analítico com acetilacetona, pode-se obter o teor de formaldeído emitido em painel de madeira, sendo que as metodologias comparadas apresentam as médias das concentrações estatisticamente equivalentes. O preparo da curva de calibração e os reagentes utilizados para o procedimento com acetilacetona são de fácil manipulação e específicos para o analito em questão, podendo ser uma boa opção na substituição do método com o uso do ácido cromotrópico em meio fortemente ácido.

Referências

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D5582-14**: standard test method for determining formaldehyde levels from wood products using a desiccator. West Conshohocken, 2014.

BOLOGNESI, L. **Quantificação de formaldeído em extrato aquoso obtido da emissão de painéis de madeira por espectrofotometria acoplada à injeção em fluxo**. 2010. 64 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

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*, v. 60, n. 1, p. 171-176, 2003. DOI: 10.1016/s0039-9140(03)00121-8.

NASH, T. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. *Biochemical Journal*, v. 55, n. 3, p. 416-421, 1953.

RISHOLM-SUNDMAN, M.; LARSEN, A.; VESTIN, E.; WEIBULL, A. Formaldehyde emission: comparison of different standard methods. *Atmospheric Environment*, v. 41, n. 15, p. 3193-3202, 2007. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.10.079.

YU, C. W. F.; CRUMP, D. R. Testing for formaldehyde emission from wood-based products: a review. *Indoor and Built Environment*, v. 8, n. 5, p. 280-286, 1999. DOI: 10.1159/000024655.

Exemplares desta edição
podem ser adquiridos na:

Embrapa Florestas

Estrada da Ribeira, km 111, Guaraituba,
Caixa Postal 319
83411-000, Colombo, PR, Brasil
Fone: (41) 3675-5600
www.embrapa.br/florestas
www.embrapa.br
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

1ª edição
Versão digital (2018)



MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO

Comitê Local de Publicações
da Embrapa Florestas

Presidente

Patrícia Póvoa de Mattos

Vice-Presidente

José Elidney Pinto Júnior

Secretária-Executiva

Neide Makiko Furukawa

Membros

*Álvaro Figueredo dos Santos, Gizelda Maia
Rego, Guilherme Schnell e Schühli, Ivar
Wendling, Luis Cláudio Maranhão Froufe,
Maria Izabel Radomski, Marilice Cordeiro
Garrastazu, Valderês Aparecida de Sousa*

Supervisão editorial/Revisão de texto

José Elidney Pinto Júnior

Normalização bibliográfica

Francisca Rasche

Projeto gráfico da coleção

Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Editoração eletrônica

Neide Makiko Furukawa

Fotos da capa e texto e ilustração

Mirela Artner