

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS DE CURITIBANOS  
DEPARTAMENTO DE AGRICULTURA, BIODIVERSIDADE E FLORESTAS  
CURSO DE ENGENHARIA FLORESTAL

Henrique Berthes Abella

**Estudos preliminares para otimização e quantificação do 2,4,6-Tribromofenol em  
madeira de *Pinus taeda***

Curitibanos, SC

2025

Henrique Berthes Abella

**Estudos preliminares para otimização e quantificação do 2,4,6-Tribromofenol em  
madeira de *Pinus taeda***

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Florestal do Centro de Ciências Rurais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Florestal.

Orientador: Prof. Dr. Cristian Soldi

Curitibanos, SC

2025

Abella, Henrique Berthes

Estudos preliminares para otimização e quantificação do 2,4,6-Tribromofenol em madeira de Pinus taeda / Henrique Berthes Abella ; orientador, Dr. Cristian Soldi, 2025.

37 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Curitibanos, Graduação em Engenharia Florestal, Curitibanos, 2025.

Inclui referências.

1. Engenharia Florestal. 2. Engenharia Florestal. 3. Química da Madeira. 4. Preservante Químico. 5. Otimização de Metodologia. I. Soldi, Dr. Cristian. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Florestal. III. Título.

Henrique Berthes Abella

**Estudos preliminares para otimização e quantificação do 2,4,6-Tribromofenol em  
madeira de *Pinus taeda***

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de  
“Bacharel em Engenharia Florestal” e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia  
Florestal

Curitiba, 28 de novembro de 2025

---

Prof. Dr. Marcelo Bonazza  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Cristian Soldi  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Dilma Budziak  
Avaliador (a)  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Magnos Alan Vivian  
Avaliador (a)  
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus amados pais e irmã e às grandes amizades que fiz durante a graduação.

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de manifestar minha gratidão ao meu orientador, Prof<sup>o</sup> Dr. Cristian Soldi, por todo o suporte, paciência, ensinamentos e pela confiança dada a mim para o desenvolvimento do estudo.

Ao meu pai, Pablo Abella, mãe Rita de Cássia Berthes da Silva e irmã Bel B. Abella por todo amor e carinho dado durante toda minha vida, sempre me incentivando a seguir estudando, suportando como poucos a saudade presente em todos os momentos, fazendo-se presentes em cada chamada de vídeo, trazendo conforto e alegria.

Agradeço também à segunda família que formei durante minha graduação, todos os meus amigos e amigas membros e agregados do “Éden”, que para além de todo o apoio, fizeram do período que estou na universidade, a melhor época da minha vida. Os considerarei para sempre irmãos, João Lucas, Gustavo, Caroline, Giovana, Thomas e Caetano, cada risada, brincadeiras, lágrimas e carinho estarão guardados.

Um agradecimento especial aos meus amigos, Antonio, Robert e Vinicius que, para além das palavras citadas anteriormente, disponibilizaram durante quatro semestres, seus notebooks para que eu pudesse realizar meus trabalhos, estudar para provas e inclusive escrever este TCC, sem a gentileza e companheirismo deles nada disso seria possível.

A todo o corpo docente da UFSC que compartilhou seus vastos saberes e experiências com muito afinho, sempre com muita disposição e abertura para esclarecimento de dúvidas, buscando extrair o melhor de cada um de seus alunos.

Agradeço à banca examinadora pela disponibilidade e orientações para o aprimoramento do meu TCC. Em especial a Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Dilma Budziak que acompanhou de perto o desenvolvimento do trabalho fornecendo apoio científico e orientação técnica.

*“Aqueles que desperdiçam a própria vida obcecados em como são enxergados pelos outros nunca vão conseguir experienciar o que é realmente viver por completo” (Rafael Lange, 2025)*

## RESUMO

A indústria madeireira utiliza diversos métodos e compostos químicos destinados a aumentar a durabilidade de seus produtos, prevenindo o efeito da exposição às intempéries e aos ataques de organismos xilófagos, entre os quais destaca-se o 2,4,6-Tribromofenol (2,4,6-TBP), um bromofenol de relevância industrial de alto potencial toxicológico. Embora amplamente consolidado no setor madeireiro no Brasil, ainda existem lacunas na legislação e normas que regulamentem e padronizem métodos analíticos voltados à quantificação e extração desse contaminante em matrizes lignocelulósicas. O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e otimização de uma metodologia para detecção e extração do TBP-2,4,6 em madeira de *Pinus taeda*, utilizando a derivatização com anidrido acético e análise por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-MS). O experimento foi conduzido por sucessivos ensaios expondo amostras de madeira particulada contaminada com o preservante químico à diferentes condições como tipos e volumes de soluções básicas, temperaturas, tempo e método de extração buscando a combinação ótima destes parâmetros para a máxima extração do composto. O Planejamento Doehlert foi utilizado para a otimização experimental da etapa de derivatização do TBP e um planejamento fatorial completo (Diagrama de Pareto) foi usado para avaliar as significâncias preliminares das variáveis de extração, assim como as interações entre elas. Os resultados da etapa final, demonstraram que não houve diferenças significativas entre as variáveis analisadas, possivelmente devido à ausência de replicatas experimentais, podendo ter contribuído na redução da capacidade estatística de diferenciação entre os tratamentos. Apesar disso, foi possível definir condições analíticas promissoras para extração e derivatização do 2,4,6-TBP, incluindo a escolha do método convencional e a solução de hidróxido de sódio como base extratora em concentração de 0,02 M. Por fim, faz-se a recomendação para continuidade do estudo, com a realização de ensaios com delineamento experimental com maior número de replicatas e otimização do desempenho do equipamento utilizado nas análises, buscando fortalecer a assertividade e sensibilidade do método proposto.

**Palavras-chave:** Preservante de madeira. Cromatografia gasosa. Análise multivariada. Banho de Imunização. Diagrama de Pareto.

## ABSTRACT

The wood industry employs various methods and chemical compounds aimed at increasing the durability of its products, preventing the effects of weathering and attacks by xylophagous organisms, among which 2,4,6-Tribromophenol (2,4,6-TBP) stands out as an industrially relevant bromophenol with high toxicological potential. Although widely consolidated in the wood sector in Brazil, there are still gaps in legislation and standards that regulate and standardize analytical methods for the quantification and extraction of this contaminant in lignocellulosic matrices. The present study aimed to develop and optimize a methodology for the detection and extraction of 2,4,6-TBP in *Pinus taeda* wood, using derivatization with acetic anhydride and analysis by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). The experiment was conducted through successive trials, exposing samples of particulate wood contaminated with the chemical preservative to different conditions such as types and volumes of basic solutions, temperatures, extraction times, and extraction methods, seeking the optimal combination of these parameters for maximum compound extraction. Doehlert design was used for the experimental optimization of the TBP derivatization step, and a full factorial design (Pareto chart) was applied to evaluate the preliminary significance of the extraction variables as well as the interactions among them. The results of the final stage showed that there were no significant differences among the analyzed variables, possibly due to the absence of experimental replicates, which may have contributed to reducing the statistical power for differentiation among treatments. Despite this, it was possible to define promising analytical conditions for the extraction and derivatization of 2,4,6-TBP, including the choice of the conventional method and the use of sodium hydroxide solution as the extracting base at a concentration of 0.02 M. Finally, continuation of the study is recommended, with the performance of assays using an experimental design with a greater number of replicates and optimization of the equipment used in the analyses, in order to strengthen the accuracy and sensitivity of the proposed method.

**Keywords:** Wood preservatives; Gas chromatography; Multivariate analysis; Preservative impregnation bath; Pareto chart.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>9</b>
1.1 OBJETIVOS.....	11
1.1.1 Objetivo Geral.....	11
1.1.2 Objetivos Específicos.....	11
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>12</b>
2.1 O MERCADO MADEIREIRO NO BRASIL.....	12
2.2 PRESERVANTES DE MADEIRA.....	13
2.3 TRIBROMOFENOL.....	13
2.4. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO E ANÁLISE DE BROMOFENÓIS.....	14
2.4.1 Destilação-extração simultânea.....	15
2.4.2 Microextração em fase sólida (SPME).....	15
2.4.3 Extração sólido-líquido de tribromofenol em madeira.....	15
2.4.4 Análise de bromofenóis por CG-MS.....	16
2.5 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO.....	16
2.5.1 Método Doehlert.....	16
2.5.2 Diagrama de Pareto.....	17
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>18</b>
3.1 ORIGEM DO MATERIAL DE ESTUDO E PROCESSAMENTO.....	18
3.3 PREPARO DO MATERIAL PARA ANÁLISE.....	19
3.4 EXTRAÇÃO E DERIVATIZAÇÃO DO TBP PARA ANÁLISE EM CG-MS.....	19
3.4.1 Seleção preliminar do método de extração e temperatura.....	20
3.4.2 Seleção da base.....	20
3.4.3 Otimização da quantidade de base e de anidrido acético.....	21
3.4.4 Otimização do tempo, temperatura e volume de base.....	22
3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	23
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>24</b>
4.1 SELEÇÃO PRELIMINAR DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO E TEMPERATURA.....	24
4.3 SELEÇÃO DA BASE.....	25
4.4 OTIMIZAÇÃO DA QUANTIDADE DE BASE E DE ANIDRIDO ACÉTICO.....	27
4.5 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO, TEMPERATURA E PROPORÇÃO DE SOLUÇÃO BÁSICA.....	28
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>30</b>
<b>6 RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>31</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>32</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Devido a sua anatomia e constituintes químicos, a madeira assim como qualquer material de constituição orgânica, independentemente de sua espécie, está exposta à degradação por organismos biodeterioradores e intempéries (Silva, *et al.*, 2014). Esta desestruturação ocorre através da soma de diversas condições específicas, tais como, reações químicas, agentes físicos, mecânicos e biológicos, a exemplo de bactérias, insetos, brocas marinhas e fungos, sendo estes os agentes de maior importância econômica devido ao seu alto impacto na madeira (Silva, *et al.*, 2014; Vivian *et al.*, 2014). Para Oliveira (2005), os fungos xilófagos são os biodeterioradores mais importantes e merecem atenção especial pela severidade de seus ataques à madeira.

Neste contexto, faz-se necessário por parte da indústria madeireira buscar métodos para evitar ou retardar o processo de decomposição da madeira. O desenvolvimento de tecnologias e tratamentos preservativos com o intuito de prorrogar a vida útil da madeira é de extrema importância devido a sua presença em diversos setores da indústria, comércio, infraestrutura, alimentação, entre tantos outros. O emprego de preservantes também minimiza perdas econômicas ao evitar gastos com troca de peças, além de reduzir impactos ambientais se aplicados de forma responsável e segura (Silva *et al.*, 2014).

Diversas técnicas para a conservação da madeira já foram desenvolvidas ao longo da história humana, como os biológicos, indiretos, naturais e os mais recentes preservantes químicos, os quais ainda promovem muitos debates na literatura quanto aos seus efeitos sobre o meio ambiente e ao ser humano expostos a longo prazo (Heberle, 2016). Borba *et al.* (2008) evidenciam que alguns compostos comumente utilizados como o tribromofenol e o pentaclorofenol geram efluentes que não podem ser tratados por processos físico-químicos convencionais, pois são ineficientes. Destaque para o 2,4,6-Tribromofenol, um composto antifúngico e retardante de chama bromado (RCB) de difícil degradação que é descrito segundo a International Labour Organization e a World Health Organization (2004) e relatório da National Toxicology Program (1998) como perigoso ao ambiente e tóxico à saúde dos seres humanos através do contato prolongado, visto que é um disruptor endócrino e bioacumulativo (Heberle, 2016; Alves, 2016). No Brasil este produto é classificado pela Anvisa como Classe 1 de toxicologia (extremamente tóxico) e Classe 1 de risco ambiental pelo IBAMA (IBAMA, 2019).

O Tribromofenol é comumente utilizado em serrarias como um preservante oleossolúvel para madeiras verdes destinadas ao uso em locais externos. O tratamento consiste em um banho de imersão de alguns segundos, para que o produto de forma superficial, proteja temporariamente a madeira do ataque de fungos manchadores e emboloradores durante a secagem.

Considerando a problemática sanitária associada a essa substância, que envolve tanto a contaminação humana quanto a ambiental, os trâmites de exportação de produtos à base de madeira podem ser comprometidos mesmo pela presença de quantidades ínfimas de TBP. Recentemente, o Laboratório Multiusuário de Análise Instrumental (LAMAI) foi solicitado a quantificar TBP em amostras de madeira provenientes dos municípios de Lages e Curitiba, destinadas à exportação para Porto Rico, onde seriam utilizadas na fabricação de paletes posteriormente enviados aos Estados Unidos para aplicação na indústria farmacêutica.

Foram detectadas nas amostras recebidas pelo LAMAI, concentrações de TBP variando entre 270 e 469  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Esses baixos valores sugerem contaminação residual em amostras submetidas apenas ao tratamento térmico em estufa, sem qualquer tratamento químico. Esses resultados destacam a necessidade de regulamentação e monitoramento da presença de TBP em materiais à base de madeira, especialmente naqueles que entram em contato com alimentos, como caixas de frutas e paletes, bem como em produtos de uso cotidiano, como palitos de dente e espetos, por exemplo. Além disso, observa-se a ausência de métodos analíticos validados na literatura para a quantificação de TBP em amostras de madeira. Embora existam alguns estudos voltados à determinação deste composto em amostras de água (Gutierrez; Becerra; Barra, 2002), os quais serviram de referência para a prestação de serviço mencionada anteriormente, há uma clara necessidade de otimização e validação de metodologias específicas para matrizes de madeira.

De acordo com o relatório da National Toxicology Program (NTP, 1998) e na United States Environmental Protection Agency (EPA), o composto 2,4,6-tribromofenol é reconhecido nos Estados Unidos como substância de uso industrial no setor madeireiro com aprovação do governo, porém tóxica. Entretanto, não constam limites de exposição ocupacional ou diretrizes de qualidade ambiental definidos pelas instituições estadunidenses Occupational Safety & Health Administration (OSHA) ou pela National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) para o 2,4,6-TBP. Acredita-se que existam restrições diferentes para cada Estado do país quanto ao uso e quantidade residual de material

permitida, principalmente quando destinado ao setor farmacêutico, justificando o entrave para a entrada da carga de madeira contaminada no território.

Pode-se observar que para além do impacto ambiental e sanitário, a presença do tribromofenol em produtos derivados de madeira também implica na comercialização com outros países que proíbem a existência do preservante em seu território. A falta de métodos analíticos validados para o setor madeireiro compromete as regulamentações exigidas no mercado internacional e evidencia a ausência de normativas nacionais que estabeleçam parâmetros para o controle do uso do componente químico em questão. Portanto, faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias confiáveis de detecção e quantificação do 2,4,6-TBP a fim de subsidiar políticas de fiscalização e aprimorar a rastreabilidade de produtos de madeira, fortalecendo a qualidade e a segurança do comércio brasileiro.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver e iniciar a otimização de um método analítico para detecção e quantificação de 2,4,6-tribromofenol em amostras de madeira, visando estabelecer os primeiros parâmetros metodológicos e avaliar seu potencial para futuras validações.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- a. Realizar o levantamento bibliográfico sobre o uso de TBP na preservação de madeira, seus impactos ambientais e sanitários e os métodos analíticos existentes para sua determinação em diferentes matrizes.
- b. Selecionar as condições instrumentais iniciais adequadas para a detecção do TBP; equipamento, coluna, fluxo de fase móvel, detector, parâmetros cromatográficos.
- c. Estabelecer e testar um protocolo preliminar de preparo de amostras, incluindo extração, diluição e preparo de soluções padrão.
- d. Investigar parâmetros críticos de otimização, tais como: tipo de solvente, tempo de extração, temperatura, pH, concentração padrão, tempo de corrida e condições cromatográficas.

- e. Indicar as etapas futuras, para obtenção das figuras de mérito (LOD, LOQ, linearidade, precisão, exatidão), para que o método possa ser aplicado em contexto industrial e regulatório.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 O MERCADO MADEIREIRO NO BRASIL

De acordo com Moreschi (2013), a desvalorização de produtos madeireiros em razão ao ataque de agentes biológicos trouxe para o setor florestal a necessidade de introduzir tratamentos preservativos para a madeira. Tendo isso em vista, atualmente existe uma corrida na indústria em desenvolver novos produtos que cumpram este papel.

A madeira tratada no Brasil é muito utilizada na produção de dormentes, moirões, postes, além de recentemente estar sendo empregada na construção civil, embalagens, entre outros (Vidal *et al.*, 2015). De acordo com a Associação Brasileira de Preservadores de Madeira (ABPM), em 2024 o volume total de madeira tratada anualmente no Brasil foi cerca de 4,0 milhões de metros cúbicos, sendo 60% desse montante destinado à produção de mourões. As principais espécies de madeiras utilizadas no mercado brasileiro são dos gêneros *Pinus* e *Eucalyptus* com base em suas características fisiológicas, preços atrativos, abastecimento regular e como meio de substituir as madeiras de nativas que antes eram fortemente visadas de forma predatória, prejudicando o ecossistema (Vidal *et al.*, 2015).

Entre os atributos que diferenciam cada espécie de madeira, um dos principais é o seu nível de suscetibilidade a organismos xilófagos (Oliveira *et al.*, 2005). Independente da durabilidade natural que a madeira apresentar, elas são incapazes de resistir indefinidamente estando expostas às intempéries, ataque por microrganismos, variações ambientais e a ação do homem. Assim se inicia a fase de deterioração e decomposição do material através de agentes físicos, químicos e biológicos que atuam no andamento desses processos (Oliveira *et al.*, 2005).

Nesse contexto, para impedir ou retardar o apodrecimento da madeira, serrarias buscam alternativas nos tratamentos com preservativos de madeira para a manutenção de suas propriedades químicas e mecânicas, ampliando suas possibilidades de aplicações e o aumento de sua vida útil (Ravasi, 2011; Moreschi, 2013; Vivian *et. al*, 2014).

## 2.2 PRESERVANTES DE MADEIRA

Para Leightley (2003) e Lepage (1986), um preservativo deve cumprir alguns requisitos para ser considerado de melhor qualidade, tais como, ser eficiente na prevenção ou controle de ampla diversidade de organismos xilófagos; não ser tóxico ao ser humano, ao meio ambiente e a organismos não xilófagos; preservar as propriedades da madeira; custo acessível; penetrar profundamente e de maneira uniforme à madeira; entre outros itens. Naturalmente, um preservativo que atenda a todos estes preceitos dificilmente é encontrado.

Atualmente, existem alguns tipos de preservantes químicos em circulação no mercado internacional, como os preservativos oleosos (Creosoto, Naftenatos, Tributíl-Estanho), os hidrossolúveis (Arseniato de Cobre Cromatado (CCA), Borato de Cobre Cromatado (CCB)), como também os oleossolúveis, onde podem ser encontrados os produtos à base de Tribromofenol (Moreschi, 2013). No Brasil, o IBAMA autoriza o uso de uma parcela destes químicos, como o CCA (80% do volume de preservativo utilizado no País), CCB, Tribromofenol e Creosoto (20% restantes) (Bertolini, 2014), entre outros.

## 2.3 TRIBROMOFENOL

Segundo Moreschi (2013), o Tribromofenol, ou TBP, é uma substância química composta por três moléculas de bromo e uma de fenol, possui coloração esbranquiçada e textura cristalizada, sendo solúvel em etanol, éter etílico, clorofórmio e soluções cáusticas, enquanto a água praticamente não o solubiliza.

No Brasil, o banho de imunização com o tribromofenol em madeira serrada é realizado por meio da imersão total das peças em solução aquosa do preservante, geralmente em tanques abertos instalados nos pátios da serraria. As tábuas são submersas por um curto período de tempo, normalmente variando entre 5 a 30 segundos, para que ocorra a penetração superficial do produto, formando uma barreira antifúngica temporária enquanto ocorre a secagem ao ar livre das peças, promovendo a fixação do preservante, antes do armazenamento e expedição. Este método é indicado para madeiras destinadas ao uso externo como dormentes, postes, cruzetas, mourões e entre outras aplicações de baixa exigência, uma vez

que proporciona penetração limitada se comparado a processos industriais sob pressão com autoclave, por exemplo (Moreschi, 2005; Corrêa, 2023).

Existe interesse nas propriedades antifúngicas, antibacterianas, anti-inflamatórias, entre outras atividades biológicas de compostos bromados no setor farmacológico (Da Silva *et al.*, 2007), além de fazer parte da composição de resinas epóxi, poliestireno e principalmente como retardante de chamas em poliéster termoplástico, o Tribromofenol é o bromofenol mais produzido no mundo (Heberle, 2016). Quanto à serraria em um cenário mundial, o TBF é amplamente utilizado em países asiáticos com resultados satisfatórios para a prevenção de danos por fungos xilófagos e de brocas-da-madeira, principalmente do gênero *Lyctus* (Moreschi, 2013). Em países sul-americanos como o Chile também há uma demanda maior por este composto químico desde o fim do século XX, quando o pentaclorofenato de sódio (PCF-Na) fora proibido no país e substituído pelo Tribromofenato de sódio (TBF-Na) nas serrarias chilenas como fungicida (Gutierrez; Becerra; Barra, 2002). Em meados da década de 80, começaram a ser utilizados no Brasil o Tribromofenol e seu sal hidrossolúvel, o tribromofenato de sódio (TBF-Na), também como alternativa ao pentaclorofenol e ao pentaclorofenato de sódio (Moreschi, 2013), posteriormente proibidos no País pelo IBAMA (IN n°132, de 2006) por serem altamente nocivos ao meio ambiente, humanos e animais, apesar de sua alta eficiência para a proteção contra diversos agentes xilófagos.

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o IBAMA, o tribromofenol está classificado como extremamente tóxico, oferecendo alto risco à saúde humana e ao meio ambiente. Segundo Heberle (2016), o TBF compromete a saúde ambiental devido aos seus efeitos adversos, visto que, ao ser disposto no meio ambiente, este produto químico é comumente encontrado em sedimentos no solo devido a sua baixa solubilidade em água e também no ar, pois possui alta volatilidade possibilitando a poluição de locais mais distantes ao se espalhar pela atmosfera. Organismos aquáticos como peixes juntamente podem ser atingidos por esta substância, devido à bioacumulação em seu corpo (NTP, 1998; WHO, 2004). Nos humanos estes poluentes podem causar irritação nos olhos, sensibilização da pele (WHO, 2004), acarretar na interrupção de alguns hormônios da tireóide, além de ser bioacumulativo (Heberle, 2016).

#### 2.4. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO E ANÁLISE DE BROMOFENÓIS

Entre os procedimentos laboratoriais, as técnicas de extração são de suma importância, especialmente para a química analítica. A extração tem por objetivo tornar a amostra adequada para a análise, isolando os analitos de possíveis contaminantes que podem interferir nos resultados amostrados (Raynie, 2006).

Existem técnicas de extração mais usuais para o isolamento de halofenóis, entre elas podem ser citadas a destilação-extração simultâneas (DES) e a microextração em fase sólida (SPME).

Há diversas metodologias para análise de bromofenóis atualmente, dentre elas, os métodos cromatográficos se destacam por sua versatilidade, eficiência e sensibilidade, sendo utilizados de forma vasta na análise de matrizes como a de alimentos e amostras ambientais (Fontes, 2013).

#### **2.4.1 Destilação-extração simultânea**

A DES combina simultaneamente duas técnicas, a destilação por arraste a vapor e a extração líquido-líquido para a extração de bromofenóis voláteis (Fontes, 2013). Essa abordagem é amplamente utilizada em organismos marinhos, como demonstrado por Schultz *et al.* (1977) com o extrator de Likens-Nickerson. Da Silva *et al.* (2005) adaptaram uma aparelhagem de Clévenger para DES, extraíndo bromofenóis e analisando-os por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

#### **2.4.2 Microextração em fase sólida (SPME)**

A microextração em fase sólida (SPME) é uma técnica sensível e amplamente utilizada para isolar constituintes químicos de alimentos e amostras ambientais. Essa técnica miniaturizada permite a extração e concentração de analitos em um único passo, utilizando um micro componente extrator que consiste em uma fibra óptica de sílica recoberta com um material sorvente. O princípio da SPME baseia-se na distribuição do analito entre a amostra e a fase estacionária, permitindo que os compostos sejam posteriormente dessorvidos e analisados por cromatografia (Valente; Augusto, 2000; Lopes; Valente, 2002; Supelco, 1995).

### 2.4.3 Extração sólido-líquido de tribromofenol em madeira

Atualmente não há uma técnica ou metodologia específica para a extração de tribromofenol em madeira descrita na literatura. Mardones *et al.* (2003) determinou o TBP em *Asparagus officinalis* através de extração com solução básica (NaOH ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), seguida de derivatização com anidrido acético, formando o derivado acetilado, para viabilizar a análise em cromatógrafo à gás acoplado em espectrômetro de massas. Neste trabalho, foi otimizado o período de extração e diferentes concentrações de base. A metodologia desenvolvida apresentou resultados aceitáveis, extraíndo cerca de 86% de TBP da madeira contaminada.

### 2.4.4 Análise de bromofenóis por CG-MS

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS) é resultado da combinação de uma técnica de separação com a identificação e quantificação de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis em amostras complexas. A simplificação e modernização de instrumentos juntamente ao desenvolvimento de detectores altamente sensíveis vinculados às técnicas acopladas ao CG-MS possibilitaram um incremento significativo na eficiência e seletividade dessa técnica de análise orgânica (Fontes, 2013).

A detecção de bromofenóis em amostras de alimentos por CG-MS usualmente é realizada por equipamentos de baixa resolução com impacto de elétrons (IE). O sistema é operado comumente através do modo SIM (selected ion monitoring), ou seja, pelo monitoramento de íons selecionados. Este modo possui diversas vantagens e funcionalidades, tais como a de apresentar baixos limites de detecção e o uso de um íon para a quantificação do analito, também chamado de íon quantificador em conjunto a um íon qualificador, que por sua vez, confirma a identidade da substância (Fontes, 2013).

## 2.5 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO

### 2.5.1 Método Doehlert

Desenvolvido por David H. Doehlert, em 1972, este planejamento experimental surgiu como um instrumento para otimizar de forma prática e econômica sistemas envolvendo

múltiplas variáveis, substituindo os métodos clássicos de superfície de resposta. A matriz proposta por Doehlert baseia-se no princípio da TDSP (Técnica de Distribuição Uniforme da Superfície de um Poliedro), ou Uniform Shell Design, que distribui os pontos experimentais de forma uniforme sobre uma superfície geométrica. Essa característica permite maior equilíbrio estatístico e melhor cobertura dos espaço de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios (Ruschel; Ferrão; Santos, 2016; Benini; Rossi, 2019).

Esse método tem como uma de suas principais atribuições a possibilidade de avaliar de forma simultânea o efeito de diversas variáveis, com menor quantidade de testes experimentais, sem necessariamente perder a qualidade das respostas obtidas. Essa agilidade no processo experimental o torna adequado para usos em laboratório ou em um ambiente industrial ao reduzir de forma significativa o tempo necessário para a obtenção de parâmetros, aumentando a eficiência do processo (Benini; Rossi, 2019).

O modelo também possui outras características a serem ressaltadas, por exemplo, sua flexibilidade geométrica e estatística, onde três variáveis são representadas por um cuboctaedro, esta estrutura permite a distribuição uniforme e equilibrada dos pontos experimentais. A fórmula que determina o número total de experimentos necessários para executar o planejamento de Doehlert é descrita pela equação  $N = k^2 + k + pc$ , onde  $k$  representa o número de variáveis investigadas e  $pc$  o número de réplicas no ponto central. Dessa forma, é possível antecipar o tamanho da matriz, garantindo um experimento eficiente e preciso (Teófilo, R. F.; Ferreira, M., 2006; Novaes, C. G. *et al.*, 2017).

O método de Doehlert também permite estudar cada variável em diferentes níveis, segregando fatores de acordo com o grau de interesse, ou seja, fatores de maior relevância podem ser avaliados com maior detalhamento conforme preferência do pesquisador (Novaes, C. G. *et al.*, 2017).

De modo geral, o planejamento Doehlert atua como uma ferramenta de otimização multivariada que oferece uma ampla gama de vantagens como a distribuição uniforme dos pontos, economia de recursos, flexibilidade geométrica e fácil capacidade interpretativa. Tais características fomentam a escolha deste método em estudos de otimização analítica, bem como, processos de extração e derivatização como os empregados no presente trabalho.

### 2.5.2 Diagrama de Pareto

O Diagrama de Pareto é uma ferramenta gráfica que permite identificar, classificar e priorizar causas ou problemas de maior importância dentro de um processo. Foi desenvolvido na década de 90 pelo Dr. Joseph Juran e o nomeou em homenagem ao economista italiano Vilfredo Pareto (1848-1923), baseando-se em seu princípio de que a maior parte dos efeitos é decorrente de um número menor de causas, usualmente conhecido por “regra 80/20”, referindo-se que aproximadamente 80% dos resultados indesejáveis são gerados por 20% dos fatores envolvidos (Sales, M., 2013; Silva, S. B. *et al.*, 2019).

Esse método é representado de forma gráfica através de barras organizadas em ordem decrescente da esquerda para a direita, conforme a magnitude dos dados. A frequência ou impacto e as categorias analisadas são representadas no eixo vertical e no eixo horizontal, respectivamente. Em conjunto as barras verticais, acrescenta-se uma linha acumulada para demonstrar a porcentagem cumulativa, ou seja, a contribuição percentual de cada fator para o total observado. Desse modo, facilita-se a identificação das principais categorias responsáveis por exercerem maior influência nos resultados analisados, permitindo estudá-las prioritariamente (Sales, M., 2013; Gomes *et al.*, 2020; Inácio, L. C. dos R., 2023).

Essa ferramenta de análise também é comumente utilizada em estudos de otimização experimental, pois auxilia na análise da sensibilidade das variáveis e na escolha dos parâmetros e condições mais críticas para o aperfeiçoamento de um sistema. Assim, o diagrama de Pareto permite o direcionamento das melhorias a serem realizadas e o entendimento do comportamento multivariado, oportunizando por consequência, ganhos de eficiência no desempenho do sistema (Gomes *et al.*, 2020).

## 3 METODOLOGIA

### 3.1 ORIGEM DO MATERIAL DE ESTUDO E PROCESSAMENTO

Os estudos para otimização da quantificação do TBP foram realizados com madeira de *Pinus taeda* coletada na Área Experimental Florestal (AEF) da Universidade Federal de Santa Catarina, campus de Curitibanos, no mês de julho de 2024. Foram coletados 6 discos de madeira de 3 árvores, os quais foram levados imediatamente ao laboratório para secagem em

estufa à 55 °C até massa constante (2 semanas). As cascas foram removidas e os discos foram transformados em cavacos. Este material foi moído em moinho de facas tipo Willey (Solab SL-31) e peneirado separando em quatro categorias de granulometria, a saber: menores que 250 mesh, entre 250 e 420 mesh, acima de 420 mesh e por fim, cavacos com aproximadamente 3 cm de largura. Os estudos foram realizados com granulometria entre 250 e 420 mesh.

### 3.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA POR CG-MS

O derivado acetilado do 2,4,6-TBP foi analisado por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-MS) conforme metodologia descrita por Polo e colaboradores (2006), com pequenas modificações. As amostras de cada extração foram analisadas em cromatógrafo a gás (Agilent, modelo 7890A), acoplado à espectrometria de massas MS 5975C.

A coluna capilar utilizada foi a HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), operando com hélio como gás de arraste a um fluxo de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura do forno foi programada para aumento de temperatura de 90°C a 300°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. A temperatura do injetor foi fixada a 260°C, com injeção sem divisão de fluxo (splitless) e a da interface foi mantida em 300°C.

O detector de massas operou em modo de impacto de elétrons (EI, 70 eV), com uma varredura na faixa de 35 a 450 m/z. Para as análises quantitativas, o modo SIM (Selected Ion Monitoring) foi escolhido para melhorar a sensibilidade e seletividade do equipamento. O fragmento de massa monitorado foi 266 m/z, característico do derivado acetilado do 2,4,6-TBP (Mardones, 2003).

### 3.3 PREPARO DO MATERIAL PARA ANÁLISE

Para os estudos de otimização da extração e quantificação do TBP, 500 ± 10 mg do material moído foi umidificado com 2 mL de água destilada e contaminado com 10 µL de uma solução de TBP em metanol na concentração de 124,2 µg kg<sup>-1</sup>. O material foi mantido por pelo menos 24h em repouso para absorção do TBP antes dos estudos de extração e quantificação.

### 3.4 EXTRAÇÃO E DERIVATIZAÇÃO DO TBP PARA ANÁLISE EM CG-MS

A técnica de extração e análise foi baseada no uso de uma base para extração do TBP da madeira, seguida de derivatização do grupamento fenólico para acetil-TBP, através da reação com anidrido acético, o que possibilitou a quantificação por CG-MS. Os parâmetros otimizados foram tipo de base, quantidade de base, quantidade do agente derivatizante anidrido acético, temperatura, tempo de extração e proporção entre solução básica e madeira.

#### 3.4.1 Seleção preliminar do método de extração e temperatura

Para otimização do método, as extrações foram conduzidas utilizando 0,500 g da madeira moída em solução básica, com o objetivo de aumentar a solubilidade do analito em meio aquoso. Os parâmetros otimizados basearam-se em estudos prévios voltados às extrações de misturas de cloro e bromofenóis descritas na literatura por Polo *et al.* (2006).

Inicialmente, realizaram-se testes preliminares para avaliar as condições físicas do processo de extração, empregando hidróxido de sódio (NaOH 0,1 M) como base de referência. Nesta etapa, comparou-se a eficiência de extração entre dois métodos de agitação: o uso de sonicador da marca Unique (Modelo USC 1400) e de um agitador magnético (marca Centauro) acoplado ao equipamento de banho ultratermostático da Solab (modelo SL-152) para controle da temperatura da extração. Para estes ensaios foram utilizados 0,500 g de madeira moída em erlenmeyer de 100 mL e 10 mL de solução básica 0,1 M de NaOH.

Concomitantemente também foram investigados três níveis de temperatura de extração (20; 40 e 60°C) no método convencional, mantendo fixo o volume de solução básica (10 mL de NaOH 0,1 M) e tempo de extração de 30 minutos. Ao final de cada extração retiram-se 3 ml de cada amostra, aos quais foram pipetadas 1 ml de anidrido acético em tubo falcon e, por sua vez, levadas ao sonicador por 5 minutos em temperatura ambiente. A transformação do 2,4,6-TBF em seu derivado acetilado viabilizou a análise por CG-MS, uma vez que diminuiu a polaridade do composto e permitiu sua volatilização e passagem pela coluna do cromatógrafo gasoso. Após esta etapa, adicionou-se 1 mL de hexano sob forte agitação para extração do derivado acetilado, formando uma nova fase que foi transferida para microtubos eppendorf de 2 ml para análise em CG-MS.

### 3.4.2 Seleção da base

Para selecionar a base mais efetiva ao processo de extração do 2,4,6-TBP, foram realizados ensaios comparativos entre três soluções básicas distintas: hidróxido de sódio (NaOH 0,15 M), carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e solução tampão fosfato pH 12.

As condições experimentais foram padronizadas seguindo a otimização preliminar da temperatura e tempo. As amostras foram preparadas seguindo o procedimento descrito no que se refere a proporção de madeira moída e contaminante.

Nesta fase da otimização, adicionaram-se 1 ml da solução básica correspondente e 14 ml de água destilada, totalizando 15 ml de meio extrator. As amostras foram submetidas à extração no agitador magnético sob agitação de aproximadamente 500 rpm durante 30 minutos a 50°C.

Finalizada essa etapa, seguiu-se os mesmos procedimentos descritos anteriormente, a derivatização e análise cromatográfica, permitindo comparar o desempenho de cada base quanto à eficiência de extração do contaminante.

### 3.4.3 Otimização da quantidade de base e de anidrido acético

Com a definição da base concluída, procedeu-se à otimização dos volumes de hidróxido de sódio (NaOH) e anidrido acético empregadas no processo de derivatização, utilizando o delineamento Doehlert. Esse método possibilitou a avaliação da influência de ambas as variáveis de forma associada, identificando a região de máxima resposta para o processo de extração e derivatização de 2,4,6-TBP.

Foram testadas diferentes proporções entre os volumes de NaOH e água destilada: 7:3; 9:1 e 4:6 (ml), as quais determinaram diferentes concentrações efetivas de base no meio extrator. Cada condição de extração conduziu-se seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente em relação à quantidade de madeira e volume de contaminante.

Em conjunto, avaliou-se cinco níveis de volume de anidrido acético empregado na derivatização, sendo eles: 20, 50, 80, 110 e 140 µl. O ponto central do planejamento, correspondente à condição de 7:3 ml de NaOH e água e 80 µL de anidrido acético, foi

repetido cinco vezes, a fim de estimar a variabilidade experimental, para garantir maior confiabilidade estatística dos resultados.

Encerrados processos de extração e derivatização, as amostras foram novamente analisadas por CG-MS, conforme procedimento descrito nas etapas anteriores. Para isso, utilizou-se como resposta analítica a área do pico correspondente ao 2,4,6-TBP. O conjunto completo de ensaios realizados seguindo o delineamento Doehlert está apresentado na Tabela 1, onde se pode verificar as combinações entre os volumes de base e de anidrido acético, como também o ponto central e suas repetições.

**Tabela 1:** Condições experimentais do delineamento Doehlert para a otimização da derivatização do 2,4,6-TBF

Ensaios	Vol. H <sub>2</sub> O (mL)	Vol. NaOH (mL)	Vol. Anidrido (μL)
1	7	3	20
2	9	1	50
3	4	6	50
4A	7	3	80
4B	7	3	80
4C	7	3	80
4D	7	3	80
4E	7	3	80
5	9	3	110
6	4	1	110
7	7	3	140

Onde: H<sub>2</sub>O: água; NaOH: hidróxido de sódio (0,15 M) Fonte: Autor (2025)

#### 3.4.4 Otimização do tempo, temperatura e volume de base

Dando seguimento ao experimento, foi realizado o aperfeiçoamento das condições de extração, avaliando a influência do tempo, da temperatura e de diferentes volumes de solução básica. O objetivo desta etapa foi constatar quais disposições geram maior impacto na eficiência da extração do TBP-2,4,6, por meio da análise de Pareto para quantificação da interferência relativa de cada variável.

A condução das extrações foi realizada utilizando-se como base a metodologia presente nas etapas anteriores, porém utilizando uma solução básica de NaOH de 0,02 M de

concentração, determinado durante os ensaios passados. As quantidades de madeira moída, volumes de extrato, anidrido e hexano, em conjunto com o período de sonicação mantiveram-se os mesmos.

A execução dessa etapa compreendeu 13 ensaios efetuados com diversas combinações de tempo (20, 40 e 60 minutos), temperaturas (25, 50 e 75°C) e volume de solução básica (8, 12 e 16 ml). O ponto central, combinação intermediária entre as variáveis testadas, foi de 40 minutos à 50°C e 12 ml de NaOH 0,02 M, repetiu-se cinco vezes para estimar o erro experimental e apurar a reprodutibilidade do método.

Todas as combinações verificadas nos ensaios desta etapa estão apresentadas na Tabela 2 abaixo, a qual serviu como base para a construção do diagrama de Pareto, onde avaliaram-se os efeitos individuais e combinados das variáveis testadas sobre a resposta analisada (área do pico de TBP-2,4,6 obtida por CG-MS).

**Tabela 2:** Combinações experimentais utilizadas na otimização do tempo, temperatura e proporção entre material e solução básica, empregadas para a construção do diagrama de Pareto

Ensaio	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Volume de Base (mL)
1	20	25	8
2	60	25	8
3	20	75	8
4	60	75	8
5	40	50	12
6	40	50	12
7	40	50	12
8	40	50	12
9	40	50	12
10	20	25	16
11	60	25	16
12	20	75	16
13	60	75	16

Fonte: Autor (2025)

### 3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

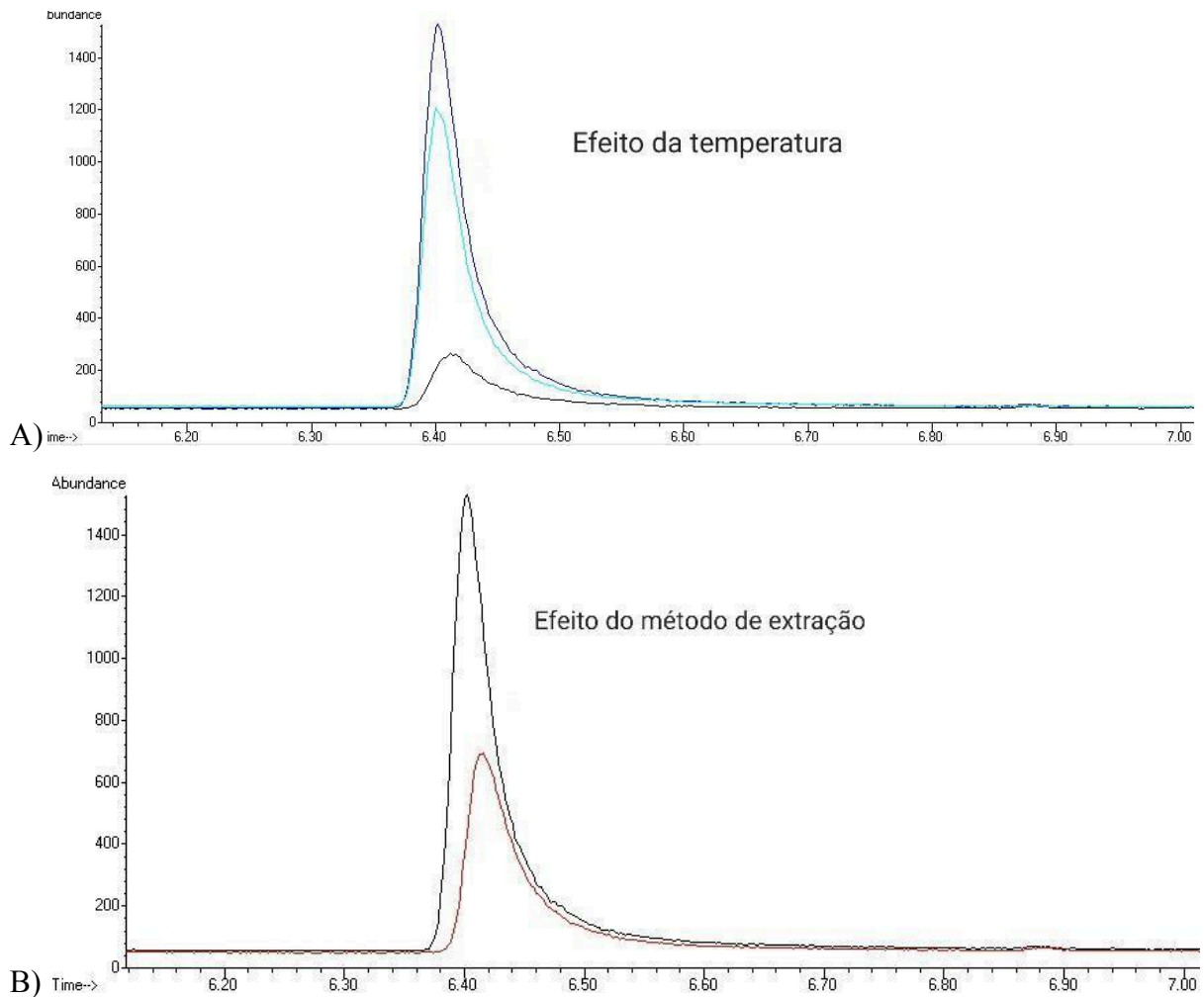
Os valores das áreas absolutas do pico correspondente ao 2,4,6-TBP obtidos no experimento de seleção da base foram submetidos à análise de variância (ANOVA), seguida

pelo teste de Tukey com nível de significância de 5%. Além disso, os dados foram avaliados quanto à normalidade por meio do teste de Shapiro–Wilk.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 SELEÇÃO PRELIMINAR DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO E TEMPERATURA**

Na etapa inicial, comparou-se a eficiência na remoção do TBP-2,4,6 entre dois métodos de extração: a convencional, por meio de um agitador magnético em diferentes faixas de temperatura (20, 40 e 60°C) e a extração assistida por ultrassom, com o tempo, volume de solução básica e temperaturas fixados em 30 minutos, 10 ml de NaOH 0,1 M a 40°C respectivamente. Os resultados são mostrados nos cromatogramas da Figura 1.



**Figura 1:** (A) Efeito da temperatura - linha de cor preta: 20°C, linha de cor azul escuro: 40°C; linha de cor azul claro: 60°C. (B) Efeito do método de extração: linha de cor preta: extração por aquecimento convencional, linha de cor vermelha: extração assistida por ultrassom. Fonte: Autor (2025)

Os resultados dos ensaios demonstraram que o método convencional apresentou melhor desempenho à 40°C, sendo adotado para dar seguimento às etapas subsequentes. Além disso, o equipamento utilizado para a extração assistida por ultrassom não possui ajuste para controle de temperatura, apenas com monitoramento manual, impossibilitando sua operacionalidade e, por consequência, a otimização deste parâmetro. Em geral, espera-se que a extração em sonicador seja mais eficiente, mas há outros relatos onde a extração convencional por aquecimento também se mostrou melhor que a extração assistida por ultrassom. López *et al.* (2018) encontraram que a extração convencional por aquecimento foi mais eficiente do que a extração assistida por ultrassom para a extração de compostos da classe das antocianinas.

Em se tratando da temperatura, observou-se que as melhores respostas foram encontradas nas faixas de 40 e 60°C. Tendo isso em vista, foi definida como padrão para os ensaios posteriores a temperatura de 50°C, representando a média entre as condições testadas, a fim de garantir a boa eficiência da extração em conjunto da estabilidade operacional.

Desta forma, o procedimento padrão definido para ser aplicado em todas as etapas subsequentes do trabalho foi o método convencional com agitador magnético a 50°C. Embora a temperatura de 50°C foi escolhida aqui para dar prosseguimento nos experimentos, ela ainda será otimizada após a determinação dos volumes necessários de base e anidrido acético.

### 4.3 SELEÇÃO DA BASE

Definidas as condições preliminares de temperatura e sistema de extração na etapa anterior (método convencional a 50°C), iniciou-se a avaliação de diferentes bases empregadas no processo de extração do 2,4,6-TBP. As bases extratoras testadas foram o hidróxido de sódio (NaOH 0,15 M), o carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e a solução tampão fosfato (pH 12).

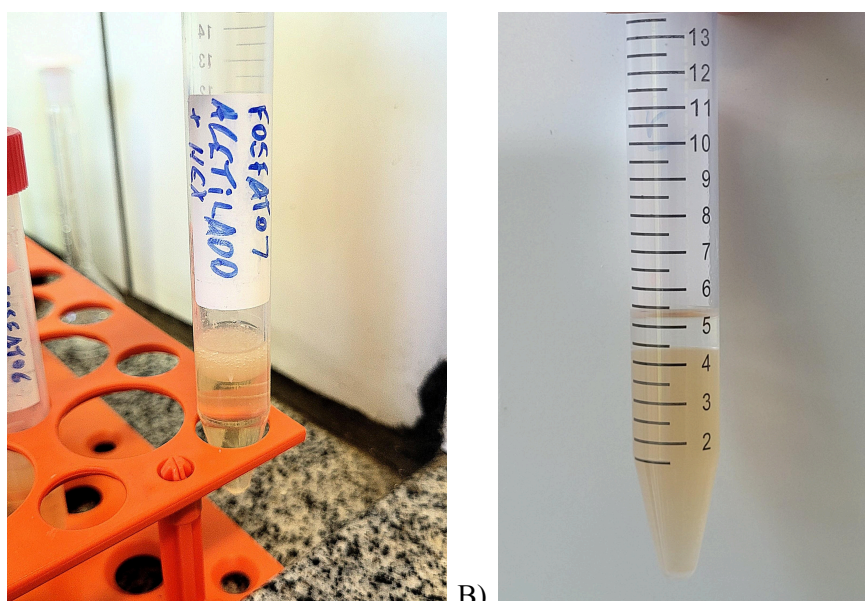
A partir das análises obtidas por CG-MS (Tabela 3), constatou-se que as maiores eficiências na extração do contaminante foram das bases de NaOH e solução fosfato, apresentando maiores áreas integradas do pico cromatográfico do TBP, enquanto o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> expressou um desempenho significativamente inferior. Embora os resultados do NaOH e a solução fosfato não tenham apresentado diferença estatística, o hidróxido de sódio foi selecionado para continuidade dos ensaios seguintes, pois demonstrou uma maior praticidade de trabalho e estabilidade operacional.

**Tabela 3:** Áreas integradas do pico cromatográfico obtidos por CG-MS para o 2,4,6-TBF acetilado utilizando diferentes bases

Repetição	NaOH 0,15 M	Solução Fosfato	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (sal)
1	31025	28799	675
2	32452	39928	455
3	30921	25572	1071
Média	31475a	31433a	734b

Onde: Letras distintas na mesma coluna indicam diferenças significativas pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ );

Bem como na etapa passada, a facilidade de trabalho foi essencial para a tomada de decisão, neste caso, a escolha da base mais eficiente para a extração. Durante o manuseio e separação das fases após a derivatização, as amostras testadas com a solução tampão fosfato apresentaram uma emulsão na fase superior do extrato, dificultando a retirada da camada de hexano utilizada para análise, como pode ser observado com clareza na figura 2 (A e B) abaixo, fato que não ocorreu em nenhuma das amostras que continham o hidróxido de sódio.



**Figura 2:** A) fase superior apresenta “emulsão” característica após a acetilação da solução, inviabilizando a retirada da fase hexano. B) diferenciação clara da fase hexano e o extrato em ensaios contendo NaOH 0,1 M. Fonte: Autor (2025).

Dessa forma, a base ideal selecionada nesta etapa para ser utilizada nos procedimentos posteriores, foi o hidróxido de sódio (NaOH 0,15 M), ao combinar eficiência na extração e praticidade na execução.

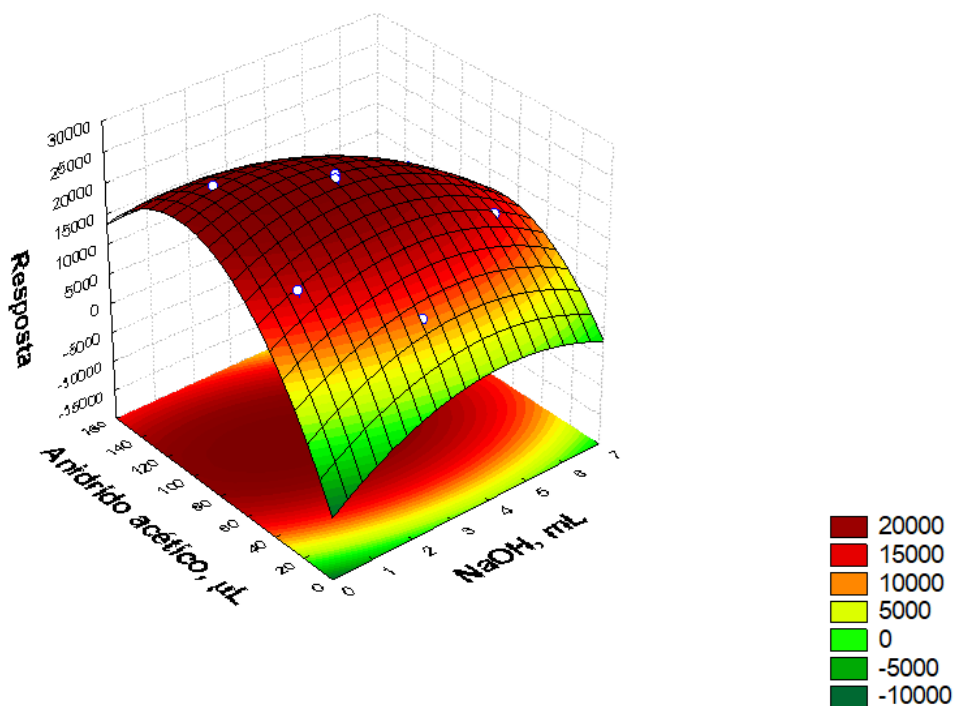
#### 4.4 OTIMIZAÇÃO DA QUANTIDADE DE BASE E DE ANIDRIDO ACÉTICO

O delineamento Doehlert permitiu conduzir a otimização simultânea dos volumes de hidróxido de sódio (NaOH) e de anidrido acético, avaliando a interação dessas variáveis no rendimento da derivatização do TBP.

Seguindo a metodologia padrão utilizada ao longo da elaboração do trabalho, os resultados, apresentados na figura 3, indicaram que ao aumentar o volume de anidrido acético

proporcionou melhores valores de eficiência na derivatização, até atingir uma faixa ideal nos ensaios de 80 e 110  $\mu\text{L}$ , definida como região de máxima resposta. Com base nisso, adotou-se o valor médio aproximado de 90  $\mu\text{L}$  como condição padrão a ser implementada nos testes seguintes.

No que se refere à base, foi observado que os ensaios em que a concentração de hidróxido de sódio estava mais diluída em água, como a proporção 9:1 mL, resultaram em uma melhor homogeneidade do meio, tendo melhor desempenho no processo de derivatização. Dessa forma, a concentração de NaOH, anteriormente em 0,15 M, foi readequada para 0,02 M para as próximas etapas de otimização.

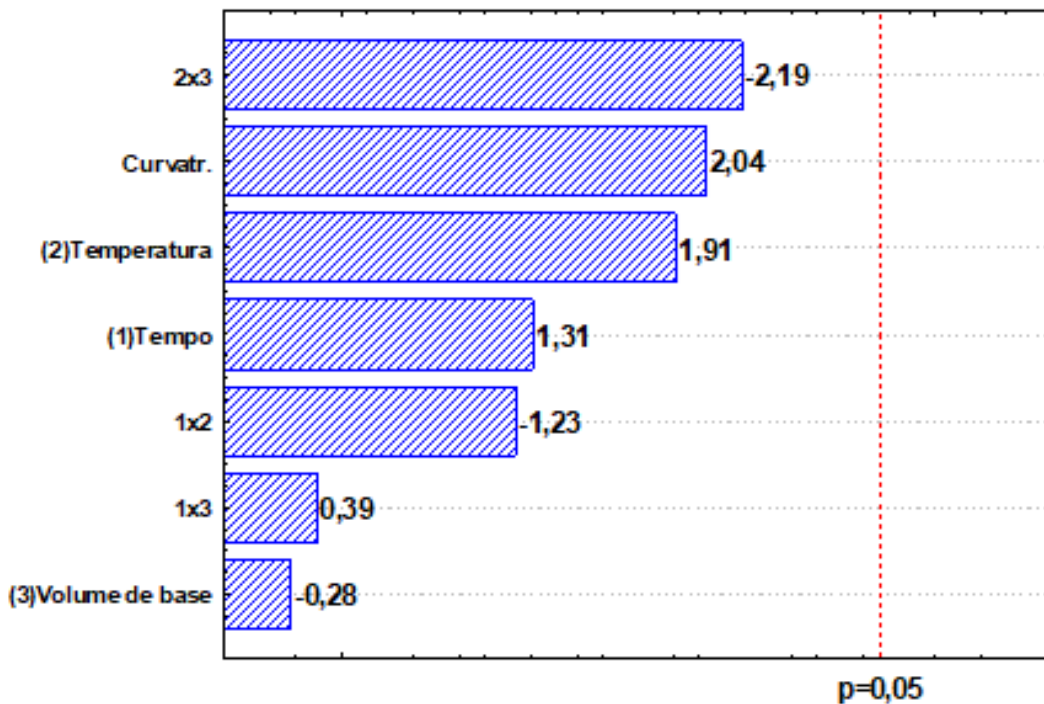


**Figura 3:** Gráfico de curvatura obtido a partir do planejamento Doehlert aplicado à otimização dos volumes de NaOH e anidrido acético. Fonte: Autor (2025)

#### 4.5 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO, TEMPERATURA E PROPORÇÃO DE SOLUÇÃO BÁSICA

Nesta etapa, o diagrama de Pareto foi empregado para identificar quais variáveis entre o tempo de extração, temperatura e volume de solução básica possuem maior influência sobre o rendimento da extração do contaminante (Figura 4). No entanto, não foi observado

diferença estatística entre as variáveis indicando que qualquer condição extrairia a mesma quantidade de TBP.



**Figura 4:** Diagrama de Pareto referente à otimização do tempo, temperatura e volume de solução básica na etapa de extração. Fonte: Autor (2025)

Os resultados, no entanto, demonstraram que as condições estudadas apresentaram efeitos similares quanto ao rendimento da extração, não havendo diferenças estatísticas significativas entre as variáveis estudadas, sendo todas igualmente eficazes na extração do composto. Uma possível explicação para este efeito pode estar relacionada à baixa quantidade de TBP-2,4,6 aplicado na contaminação das amostras de madeira, limitando a capacidade de diferenciação entre os tratamentos pelo CG-MS. Ressalta-se que devido ao elevado tempo de processamento das amostras (20 a 60 minutos apenas durante a etapa de extração) associado ao limitado prazo disponível para a execução dos experimentos, não foi possível a realização de replicatas para cada condição estudada. Esta limitação encontrada durante o desenvolvimento da metodologia pode ter contribuído para a uniformidade dos resultados observados, comprometendo a capacidade estatística em determinar as diferenças entre os tratamentos avaliados.

## 5 CONCLUSÃO

Este estudo teve por finalidade, desenvolver e otimizar uma metodologia experimental para identificar e extrair o composto 2,4,6-Tribromofenol (TBP-2,4,6) em madeira de *Pinus taeda*. A execução das etapas revelou maior eficiência no uso do método convencional de extração por meio do agitador magnético a 50°C, assim como a identificação do hidróxido de sódio como melhor solução básica extratora entre as alternativas avaliadas. A otimização multivariada dos volumes de base e anidrido acético para derivatização, através do delineamento Doehlert, resultou como condição de maior potencial, a diluição da solução de NaOH em 0,02 M, e o volume de 90 µL de anidrido acético como intervalo de maior resposta analítica.

Ao aplicar o Diagrama de Pareto para avaliação do tempo, temperatura e proporção de solução básica não apresentou diferenças significativas estatisticamente entre as variáveis testadas, impedindo a determinação clara de um fator predominante no sistema. Este resultado implica na limitação da reprodutibilidade instrumental das análises cromatográficas durante a fase final de otimização.

Desta forma, conclui-se que a metodologia desenvolvida apresenta potencial, uma vez que foi possível definir parâmetros favoráveis à extração e derivatização do TBP-2,4,6. Ademais, recomenda-se, para a continuidade da pesquisa em estudos futuros, o aumento da quantidade de replicatas, melhoria da estabilidade operacional dos equipamentos utilizados e testes com volumes maiores de contaminante, permitindo uma maior segurança nas respostas estatísticas e precisão na determinação das condições ótimas de cada parâmetro avaliado.

## 6 RECOMENDAÇÕES

A metodologia apresentou potencial, porém não foi possível concluir a etapa de validação analítica. Recomenda-se dar continuidade com as seguintes figuras de mérito: linearidade, faixa linear de trabalho, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), precisão (repetitividade), exatidão (recuperação) e avaliação do efeito matriz.

Embora os resultados iniciais tenham permitido identificar condições promissoras para extração e detecção do analito, ainda se fazem necessárias otimizações adicionais para aprimorar a sensibilidade, reduzir interferências da matriz e garantir a reprodutibilidade do procedimento.

Portanto, recomenda-se a continuidade do estudo com foco na consolidação das etapas de preparo de amostras, no refinamento das condições instrumentais e na execução completa da validação analítica. A finalização dessas etapas permitirá estabelecer um método robusto, confiável e aplicável ao monitoramento de TBP no setor madeireiro, contribuindo para maior segurança ambiental, sanitária e comercial.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, Maria Eduarda Pereira. Fotoeletrooxidação no tratamento do retardante de chama 2,4,6-tribromofenol. In: **SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA**, 28., 2016, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre: UFRGS, 2016. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/154663>. Acesso em: 22 set. 2024.
- BENINI, Lucas; ROSSI, Mauro Alberto Casthologe. O planejamento experimental Doehlert na caracterização da rugosidade como função dos parâmetros de entrada do processo de fresamento do Aço ABNT 1020. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 5, n. 4, p. 338-350, 2019.
- BERTOLINI, Marília Silva *et al.* Painéis de partículas provenientes de rejeitos de Pinus sp. tratado com preservante CCA e resina derivada de biomassa. **Revista Árvore**, v. 38, n. 2, p. 339-346, 2014.
- BORBA, Fernando Henrique; SOTTORIVA, Patricia; MÓDENES, Aparecido Nivaldo. Tratamento do efluente madeireiro por processo foto-Fenton. **Estudos tecnológicos**, v. 4, n. 1, p. 12-20, 2008.
- CORRÊA, Gabriel Camargo. **Estudo de soluções para edificações com elementos construtivos de madeira**. 2023. Trabalho de Conclusão de Graduação (Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2023. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/268154>. Acesso em: 7 dez. 2023.
- DA SILVA, Vilma Mota *et al.* Determination of simple bromophenols in marine fishes by reverse-phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC). **Talanta**, v. 68, n. 2, p. 323-328, 2005.
- FONTES, Rafael Dourado Pimenta. Determinação de bromofenóis simples relacionados ao flavor de camarões marinhos e de cativoiro. 2013. Trabalho acadêmico. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/20244>. Acesso em: 22 set. 2024.
- GOMES, Suellen Arlany Silva *et al.* Aplicação do diagrama de pareto e superfície de resposta para otimização do processamento mínimo de polpa de manga (*Mangífera indica* L. var. Tommy). In: **TECNOLOGIA DE ALIMENTOS: tópicos físicos, químicos e biológicos – Volume 1**. Editora Científica Digital, 2020. p. 179-195.
- GUTIERREZ, Manuel; BECERRA, Jose; BARRA, Ricardo. Tribromofenol empleado en aserraderos: metodos de analisis, características fisico-químicas y presencia en componentes ambientales. **Boletín de la Sociedad Chilena de Química**, Concepción, v. 47, n. 4, p. 485-493, dic. 2002. Disponível em: [http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-16442002000400020&lng=es&nrm=iso](http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-16442002000400020&lng=es&nrm=iso). Acesso em 8 set. 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.4067/S0366-16442002000400020>.

HEBERLE, Alan Nelson Arenhart. Processos oxidativos avançados aplicados na degradação do retardante de chama 2, 4, 6-Tribromofenol. 2016. Trabalho acadêmico.

INÁCIO, L. C. dos R. et al. Ferramentas básicas da qualidade: folha de verificação, estratificação, fluxograma, diagrama de Ishikawa, diagrama de Pareto, matriz GUT e 5W2H. **Revista de Gestão e Secretariado**, [s. l.], v. 14, n. 10, p. 17413–17427, 2023. DOI: 10.7769/gesec.v14i10.2890. Disponível em: <https://ojs.revistagesec.org.br/secretariado/article/view/2890>. Acesso em: 10 nov. 2025.

IBAMA. **Instrução Normativa 132, de 2006**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 13 nov. 2006. Disponível em: <https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=13/11/2006&jornal=1&pagina=98&totalArquivos=144>. Acesso em: 08 set. 2024.

IBAMA. **JIMO TBF Concentrado**: informações sobre registro, uso e formulação. Brasília: 16 jul. 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/preservativos-de-madeiras/arquivos/2019/2019-07-16-ibama-Jimo-TBF-Concentrado.pdf>. Acesso em: 08 set. 2024.

INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION; WORLD HEALTH ORGANIZATION. **2,4,6-Tribromofenol: ICSC 1563**. Genebra: ILO, 2000. Disponível em: [https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_card\\_id=1563&p\\_lang=pt&p\\_version=2](https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=1563&p_lang=pt&p_version=2). Acesso em: 08 set. 2024.

LEIGHTLEY, Liam E. Protection of wood using combinations of biocides. In: Goodell, B.; Nicholas, D. D.; Schultz, T. P. (Eds.). **Wood Deterioration and Preservation: Advances in Our Changing World**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 2003. p. 390-398. DOI: 10.1021/bk-2003-0845.ch024.

LEPAGE, Ennio Silva. **Manual de preservação de madeiras**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1986.

LOPES, A. L.; VALENTE, A. L. P. Microextração em fase sólida. **Analytica**, v.2, p.25, 2002.

LOPEZ, Cecilia Jimenez *et al.* Optimization and comparison of heat and ultrasound assisted extraction techniques to obtain anthocyanin compounds from *Arbutus unedo* L. fruits. **Food Chemistry**, v. 264, p. 81-91, 2018.

MARDONES, Claudia *et al.* Determination of tribromophenol and pentachlorophenol and its metabolite pentachloroanisole in *Asparagus officinalis* by gas chromatography/mass spectrometry. **Journal of separation science**, v. 26, n. 9-10, p. 923-926, 2003.

MORESCHI, João C. **Produtos preservantes de madeira**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná. Curso de Pós graduação em Engenharia Florestal, 2005. 31 p. (Sem data de publicação)

NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM (NTP). 2,4,6-Tribromophenol (CAS No. 118-79-6): chemical and toxicological properties summary. Research Triangle Park, NC: U.S. Department of Health and Human Services, 1998. Disponível em: [https://ntp.niehs.nih.gov/sites/default/files/ntp/htdocs/chem\\_background/exsumpdf/tribromophenol\\_508.pdf](https://ntp.niehs.nih.gov/sites/default/files/ntp/htdocs/chem_background/exsumpdf/tribromophenol_508.pdf). Acesso em: 17 nov. 2025.

NOVAES, C. G. *et al.* Otimização de métodos analíticos usando metodologia de superfícies de resposta-Parte I: variáveis de processo. **Revista virtual de química**, v. 9, n. 3, p. 1184-1215, 2017.

OLIVEIRA, José Tarcísio da Silva *et al.* Influência dos estrativos na resistência ao apodrecimento de seis espécies de madeira. **Revista Árvore**, v. 29, p. 819-826, 2005. DOI: 10.1590/s0100-67622005000500017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-67622005000500017>. Acesso em: 9 out. 2024.

OLIVEIRA, José Tarcísio de; TOMASELLO, Mário; SILVA, José de Castro. Resistência natural da madeira de sete espécies de eucalipto ao apodrecimento. **Revista Árvore**, v. 29, p. 993-998, 2005.

PETERSEN, Guilherme Oliveira *et al.* Determinação de pentaclorofenol em urina por cromatografia gasosa. **SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA**, 20., 2008. Porto Alegre, RS. **Livro de resumos**. Porto Alegre: UFRGS, 2008.

POLO, Maria *et al.* Development of a solid-phase microextraction method for the analysis of phenolic flame retardants in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1124, n. 1-2, p. 11-21, 2006.

RAVASI, Roger. **Métodos de preservação da madeira e seus preservativos**. 2011. 40 f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Pampa, Campus São Gabriel. São Gabriel. 2011.

RAYNIE, Douglas E. Modern extraction techniques. **Analytical chemistry**, v. 78, n. 12, p. 3997-4004, 2006.

RUSCHEL, Carla F. C.; FERRÃO, Marco F.; SANTOS, Francisco P. dos. Otimização do processo de transesterificação em duas etapas para produção de biodiesel através do planejamento experimental Doehlert. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 267-272, 2016.

SALES, Matías. Diagrama de pareto. **EALDE Business School**, v. 7, 2013.

SÃO PAULO (Estado). Tribromofenol terá destinação fiscalizada pela Anvisa. **Jornal de São Paulo**, São Paulo, 15 mar. 2016. Disponível em: <https://www.jfsp.jus.br/comunicacao-publica/indice-noticias/noticias-2016/15032016-tribromofenol-tera-destinacao-fiscalizada-pela-anvisa>. Acesso em: 08 set. 2024.

SCHULTZ, Thomas H. *et al.* Isolation of volatile components from a model system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 446-449, 1977.

SILVA, Luciana Ferreira da *et al.* Deterioração da madeira de *Eucalyptus* spp. por fungos xilófagos. **Cerne**, v. 20, p. 393-400, 2014.

SILVA, Sergio Barbosa *et al.* Diagrama de Pareto: verificação da ferramenta de qualidade por patentes. IN: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 11., 2019. **Anais...** 2019.

SILVA, Vilma Mota da *et al.* Bromofenóis simples relacionados ao "flavor" de organismos marinhos. **Química Nova**, v. 30, p. 629-635, 2007.

SUPELCO; SIGMA-ALDRICH CO. Solid phase microextraction: solventless sample preparation for monitoring flavor and fragrance compounds by capillary gás chromatography. **Bulletin**, n. 869, 1995.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, mar. 2006.

VALENTE, Antonio Luiz Pires; AUGUSTO, Fabio. Microextração por fase sólida. **Química Nova**, v. 23, p. 523-530, 2000.

VIDAL, Jackson Marcelo *et al.* Preservação de madeiras no Brasil: histórico, cenário atual e tendências. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 1, p. 257-271, 2015.

VIVIAN, Magnos Alan *et al.* Resistência biológica da madeira tratada de duas espécies de *Eucalyptus* em ensaio de campo. **Pesquisa Florestal Brasileira**, [S. l.], v. 34, n. 80, p. 425-433, 2014. DOI: 10.4336/2014.pfb.34.80.545. Disponível em: <https://pfb.cnpf.embrapa.br/pfb/index.php/pfb/article/view/545>. Acesso em: 8 nov. 2024