

MARCUS AUGUSTO DOS SANTOS CATAI

Estudo de reação colorimétrica para desenvolvimento de método para determinação de formaldeído na atmosfera

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso

Co-orientador: Dr. João Flávio da Silveira Petrucci

Araraquara

2023

C357e

Catai, Marcus Augusto dos Santos

Estudo de reação colorimétrica para desenvolvimento de método
para determinação de formaldeído na atmosfera / Marcus Augusto dos
Santos Catai. -- Araraquara, 2023

93 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Instituto de Química, Araraquara

Orientador: Arnaldo Alves Cardoso

Coorientador: João Flávio da Silveira Petrucci

1. Formaldeído. 2. Poluição do ar de interiores. 3. Ozônio
atmosférico. 4. Espectrofotômetro. 5. Análise colorimétrica. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do
Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor (a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Estudo de reação colorimétrica para desenvolvimento de método para determinação de formaldeído na atmosfera"

AUTOR: MARCUS AUGUSTO DOS SANTOS CATAI

ORIENTADOR: ARNALDO ALVES CARDOSO

COORDENADOR: JOÃO FLAVIO DA SILVEIRA PETRUCI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Química, pela Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **ARNALDO ALVES CARDOSO**
Data: 05/07/2023 08:49:08-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. ARNALDO ALVES CARDOSO (Participação Virtual)

Departamento de Química Analítica Físico-química e Inorgânica / Instituto de Química UNESP Araraquara

Prof.^aDr.^a LUCIANA CAMARGO DE OLIVEIRA (Participação Virtual)

Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar - Sorocaba

Prof. Dr. IVO MILTON RAIMUNDO JUNIOR (Participação Virtual)

Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNICAMP - Campinas

Araraquara, 27 de junho de 2023

IMPACTO POTENCIAL DA PESQUISA

A pesquisa para construção de um fotômetro portátil para análise de formaldeído em atmosfera possui um potencial significativo de impacto, tendo em vista os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU. Esse dispositivo pode facilitar a detecção e monitoramento desse poluente, seguro para a proteção da saúde humana e do meio ambiente, promovendo a conscientização sobre a qualidade do ar e auxiliando na implementação de políticas e práticas para redução da exposição ao formaldeído, um importante agente causador de doenças respiratórias e câncer. A pesquisa é alinhada com os seguintes ODS: 3 - Saúde e Bem-Estar: ao auxiliar na detecção e monitoramento do formaldeído, a pesquisa pode contribuir para a promoção da saúde humana e prevenção de doenças respiratórias relacionadas à exposição a esse poluente; 11 - Cidades e Comunidades Sustentáveis: fornecer uma ferramenta acessível e portátil para análise do formaldeído no ar, a pesquisa pode auxiliar na criação de cidades mais saudáveis e sustentáveis, com monitoramento eficiente da qualidade do ar; 12 - Consumo e Produção Sustentáveis: ao possibilitar uma medição exata e precisa do formaldeído, o fotômetro portátil pode incentivar práticas mais atraentes na indústria, garantindo uma redução do uso desse composto e adoção de processos mais seguros.

POTENTIAL IMPACT OF RESEARCH

The research for the construction of a portable photometer for formaldehyde analysis in the atmosphere has significant potential for impact, considering the United Nations' Sustainable Development Goals (SDGs). This device can facilitate the detection and precise monitoring of this pollutant, ensuring the protection of human health and the environment, raising awareness about air quality, and aiding in the implementation of policies and practices to reduce exposure to formaldehyde, a significant contributor to respiratory diseases and cancer. The research aligns with the following SDGs: 3 - Good Health and Well-being: By assisting in the detection and monitoring of formaldehyde, the research can contribute to promoting human health and preventing respiratory diseases related to exposure to this pollutant; 11 - Sustainable Cities and Communities: Providing an accessible and portable tool for formaldehyde analysis in the air, the research can support the creation of healthier and more sustainable cities with efficient air quality monitoring; 12 - Responsible Consumption and Production: By enabling accurate measurement of formaldehyde, the portable photometer can encourage more sustainable practices in the industry, ensuring a reduction in the use of this compound and the adoption of safer processes.

DADOS CURRICULARES
MARCUS AUGUSTO DOS SANTOS CATAI

I. DADOS PESSOAIS

Nascimento: 20/12/1997

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Santa Rita do Passa Quatro-SP

Filiação

Mãe: Aimeé dos Santos Estrela Silva Catai

Pai: Matheus Catai

II. FORMAÇÃO ACADEMICA

2016-2021: Graduação em Bacharel em Química, Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho – Instituto de Química, UNESP-Araraquara.

III. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

XXIX Congresso de iniciação científica da UNESP – Araraquara - SP - Determinação de Ácido Sulfídrico através de Amostrador Passivo, 2017.

XXXI Congresso de Iniciação científica da UNESP – Araraquara – SP - Amostrador Passivo para quantificação de H₂S em ar ambiente com determinação visual, 2019.

42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Joinville – SC – A new and simple visual technique based on passive sampler and reaction with formation of dye for determination of H₂S in ambient air, 2019.

20º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA) – 8º Congresso Ibero-Americano de Química Analítica (CIAQA) – Bento Gonçalves – RS- A micro-impinger sampling device for determination of formaldehyde in air

Agradecimentos

Ao meu orientador **Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso** por todo suporte, compreensão, confiança, amizade e incentivo para a realização deste projeto e para meu desenvolvimento profissional e pessoal e ao meu coorientador **Dr. João Flávio da Silveira Petrucci** pelos materiais e apoio.

Ao grupo de pesquisas do laboratório de Análises Ambientais, por todo suporte, companheirismo e aprendizado.

À toda STPG e a equipe da biblioteca por todo respaldo e assistência durante o projeto.

À Deus, à minha família, em especial aos meus avós **Antônia dos Santos Catai** e **Mauro Catai**, a minha avó materna que já se encontra em outro plano **Profa. Maria de Lourdes Gonso dos Santos**, à mulher mais altruísta que conheço, minha mãe **Aimeé dos Santos Estrela Silva Catai**, ao homem que mais me inspira e alegra, meu pai **Matheus Catai**, ao homenzinho em formação, meu querido irmão **Murilo Henrique dos Santos Catai**; sou eternamente grato pela criação, apoio, amor e carinho incondicionais.

À minha amada **Milena dos Santos Pereira**, por todos os ensinamentos, compreensão, apoio, amor, carinho, companheirismo e momentos incríveis compartilhados.

A todos os meus amigos e amigas, em especial **Milena Donato Camilo**, **Rafael de Toni**, **Lucas Mourão de Souza** e **Vitor Augusto Pedro** por todo suporte, compreensão, apoio psicológico e emocional durante todo o projeto. Em especial também ao meu irmão não consanguíneo **Matheus Felipe Spadotto Eburneo**, por cada segundo, experiências, lágrimas, risos e aprendizados que compartilhamos durante esta trajetória.

Também não posso esquecer daqueles que lá atrás, no ensino médio, acreditaram no meu potencial e me incentivaram a chegar até aqui, então deixo um agradecimento especial ao **Prof. Silvio Roberto Arthur Lira**, à **Profª. Alexandra Fernandes Gino Zordão** e à **Profª. Bel Lara**. Além de meus grandes amigos de longa data **Leonardo Delsin**, **Álvaro Ribeiro Gomes de Oliveira**, **Lucas Fardin Broglio** e **Vittor Cambria**.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“A gente só existe por que a Terra deixa a gente viver. Ela dá vida pra gente. Não tem outra coisa que dá vida. É por isso que a gente chama de Mãe Terra.”

Ailton Krenak – Liderança indígena, ambientalista e escritor

Resumo

O formaldeído (CH_2O) é um dos compostos orgânicos voláteis (COVs) mais abundantes no ar atmosférico de cidades poluídas. É também muito comum ser encontrado no ar de ambientes fechados, mobiliados com móveis feitos com madeira processada. A necessidade de identificar e quantificar o formaldeído é resultado de suas características genotóxicas que pode piorar a saúde de indivíduos que já têm uma saúde debilitada e de pessoas saudáveis, afetando sua qualidade de vida. Atualmente os métodos utilizados para se quantificar CH_2O no ar tem um custo elevado e necessitam de pessoal capacitado. O objetivo desse trabalho foi aplicar um método analítico para determinação de formaldeído presente no ar atmosférico, construir um equipamento portátil e de baixo custo e verificar a influência de ozônio, COVs, umidade e temperatura na formação de formaldeído. O método pode ajudar em estudos de monitoramento ambiental e identificação de possíveis fontes. Inicialmente foi montado um sistema dinâmico para produção de solução gasosa padrão de formaldeído. Um tubo de permeação de formaldeído foi confeccionado como fonte padrão de formaldeído, no qual foram injetados 5 mL de solução padrão de formaldeído 37% em uma vidraria com formato de ampola ($\varnothing$ 9,0 mm e altura 4,0 cm) com uma saída estreita ($\varnothing$ 7,0 mm e comprimento 4,0 cm) conectada a um tubo de Teflon ($\varnothing$ interno de 7 mm, espessura de 1 mm e comprimento de 5,2 cm) selado com LED ($\varnothing$ 5,0 mm) recoberto por um filme de teflon. A taxa de emissão do tubo foi determinada como $27 \pm 2 \text{ ngCH}_2\text{O min}^{-1}$ a $26 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e devido ao intervalo de volume das válvulas de fluxo, foram preparadas concentrações de 31, 37, 44, 55, 73, 110 ppbv de CH_2O , necessárias para estabelecer o volume, a vazão e o tempo, variáveis que afetam a amostragem do gás. O reagente escolhido foi o 3-Metil-2-Benzotiazolinona Hidrazona (MBTH) devido a sua reação com CH_2O formar um cátion de absorção máxima no $\lambda = 628 \text{ nm}$. O volume de 500 μL MBTH 0,05% foi utilizado para borbulhar as concentrações de CH_2O , com vazão de 50 mL min^{-1} , por 30 minutos e posteriormente 12 minutos foram aguardados para a finalização da primeira etapa da cinética da reação e na sequência foram adicionados 120 μL de uma solução oxidante de Cloreto de Ferro ($3,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) com Ácido Sulfâmico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Após 5 minutos para a completa formação do cátion, foi realizada a leitura das absorbâncias das soluções tanto no fotômetro construído quanto no espectrofotômetro com a finalidade de comparação dos resultados. Foram gastos R\$250,00 na construção do fotômetro que apresentou um Limite de Detecção (LOD) de 7 ppbv e Limite de Quantificação (LOQ) de 22 ppbv enquanto espectrofotômetro apresentou um LOD de 0,6 ppbv e um LOQ de 2 ppbv. A partir do método foi possível verificar a influência do ozônio e de COVs como fonte de formaldeído e realizar medidas de CH_2O em ambientes fechados (24 a 81 ppbv) e abertos (12 ppbv).

Palavras-chave: *Formaldeído; Poluição do ar de interiores; Ozônio atmosférico; Espectrofotômetro; análise colorimétrica.*

ABSTRACT

Formaldehyde (CH_2O) is one of the most abundant volatile organic compounds (VOCs) in the atmospheric air of polluted cities. It is also commonly found in the indoor air of furnished spaces with processed wood furniture. The need to identify and quantify formaldehyde is a result of its genotoxic characteristics, which can worsen the health of individuals with pre-existing health conditions and healthy individuals, affecting their quality of life. Currently, the methods used to quantify CH_2O in the air are costly or require trained personnel. The objective of this study was to apply an analytical method for the determination of formaldehyde in the atmospheric air, build a portable and low-cost equipment, and investigate the influence of ozone, VOCs, humidity, and temperature on the formation of formaldehyde. The method can assist in environmental monitoring studies and identification of possible sources. Initially, a dynamic system was set up for the production of a standard gas solution of formaldehyde. A formaldehyde permeation tube was fabricated as a standard formaldehyde source, in which 5 mL of a 37% standard formaldehyde solution was injected into a glassware with an ampoule shape ($\varnothing$ 9.0 mm and height 4.0 cm) with a narrow outlet ($\varnothing$ 7.0 mm and length 4.0 cm) connected to a Teflon tube (inner diameter 7 mm, thickness 1 mm, and length 5.2 cm) sealed with an LED ($\varnothing$ 5.0 mm) covered with a Teflon film. The emission rate of the tube was determined to be $27 \pm 2 \text{ ngCH}_2\text{O min}^{-1}$ at $26 \pm 0.1^\circ\text{C}$, and concentrations of 31, 37, 44, 55, 73, 110 ppbv of CH_2O were prepared due to the flow valve volume range, which were necessary to establish the volume, flow rate, and time, variables that affect gas sampling. The chosen reagent was 3-Methyl-2-Benzothiazolinone Hydrazone (MBTH) due to its reaction with CH_2O to form a cation with maximum absorption at $\lambda = 628 \text{ nm}$. A volume of $500 \mu\text{L}$ of 0.05% MBTH was used to bubble the CH_2O concentrations, with a flow rate of 50 mL min^{-1} for 30 minutes, and then a 12-minute waiting period was observed to complete the first stage of the reaction kinetics. Subsequently, $120 \mu\text{L}$ of an oxidizing solution of Iron Chloride ($3.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) with Sulfamic Acid (0.1 mol L^{-1}) was added. After 5 minutes for the complete formation of the cation, the absorbance's solutions were measured both in the constructed photometer and in the spectrophotometer for comparison of the results. The construction of the photometer cost R\$250.00 and it presented a Limit of Detection (LOD) of 7 ppbv and a Limit of Quantification (LOQ) of 22 ppbv, while the spectrophotometer had an LOD of 0,6 ppbv and an LOQ of 2 ppbv. Using the method, it was possible to observe the influence of ozone and VOCs as sources of formaldehyde and measure CH_2O levels indoor (24 to 81 ppbv) and outdoor (12 ppbv).

Keywords: *Formaldehyde; indoor air pollution; atmospheric ozone; spectrophotometers; colorimetric analysis.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Aplicações de formaldeído na indústria	19
Figura 2. Formaldeído e ureia formando reversivelmente ureia-formaldeído (UF). A reação de reversibilidade libera formaldeído na atmosfera.....	20
Figura 3. Reação de polimerização da ureia com UF.	20
Figura 4. Intervalo de concentrações de formaldeído em diferentes ambientes e limites de exposição ocupacional na média ponderada no tempo de 8 horas de agências de saúde e segurança (NIOSH, ACGIH, OMS).....	24
Figura 5. Pararosnilina reagindo com sulfito de sódio e formaldeído em meio ácido, formando corante roxo com absorção máxima em 588nm.	27
Figura 6. Espectro de absorção do corante com absorção máxima em 628 nm, obtido pela reação entre MBTH e formaldeído.....	28
Figura 7. Reação entre formaldeído e AHMT, em meio básico e com gás oxigênio para formação de corante com absorbância máxima em 550nm.	29
Figura 8. Formação de corante com absorbância no UV-vis em 580 nm, utilizando ácido cromotrópico, em meio com ácido sulfúrico concentrado	30
Figura 9. DNPH e formaldeído formando hidrazona, com eliminação de água. O produto é analisado no HPLC e o formaldeído é quantificado pela derivatização. (R, R': H, arila, alquila).	30
Figura 10. Monitor comercial de Formaldeído (modelo Z-300). ⁸³	32
Figura 11. Exemplos de amostradores comerciais de formaldeído.....	33
Figura 12. Amostrador passivo disponível comercialmente Radiello ®	34
Figura 13. Esquema no qual a Lei de Lambert-Beer pode ser aplicado. Fonte de luz (LED) emitindo radiação emergente (I0); Cubeta com solução absorvente de caminho óptico (b); Feixe de luz de radiação (I); Detector de radiação (fototransistor).....	36
Figura 14. Ambiente IDE Arduino.....	39
Figura 15. Reação de formação do cátion azul a partir da reação de MBTH com formaldeído e da reação da oxidação do MBTH que é realizada através do cloreto de ferro (III) e ácido sulfâmico.....	45
Figura 16. Diagrama esquemático do sistema utilizado. Fotômetro de feixe simples onde (P0) é a energia radiante que atinge a amostra de caminho óptico (b). (P) é a energia radiante emitida pela amostra que chega até o detector que envia o sinal para o computador.	46
Figura 17. Tubo de permeação padrão de formaldeído.....	47
Figura 18. Sistema de geração de atmosfera padrão de formaldeído. (A) Colunas de filtração, (B) Banho Térmica a 26C°, (C) Microcubeta, (D) Bomba de ar, (R1/R2/R3) Rotâmetros.....	48
Figura 19. Gerador de bolha Gilian Gilibrator 2 Calibration System Standard Kits – Sensidyn – utilizado como medidor de vazão padronizado.....	52

Figura 20. μ -impinger Bubbler. (A) Rotâmetro Cole Parmer 04 - 100 mL min ⁻¹ ; (B) Bomba de ar 3,6 W, (C) Tubo Falcon contendo micro cubeta de 1,5 mL apoiada sobre suporte.	57
Figura 21. Disposição dos tubos de teflon no interior do tubo falcon.	57
Figura 22. Mapa de riscos do Laboratório de Cromatografia utilizado para realizar as análises indoor.	58
Figura 23. Parte superior da imagem – Lâmpada Germicida com emissão em 185 nm, utilizada para geração de O ₃	60
Figura 24. Analisador de O ₃ da <i>Thermo Electron Corporation</i> – Model 49, utilizado para a quantificação de O ₃	60
Figura 25. Medidor de Umidade e temperatura - <i>Benetech</i> (A); Desumidificador - <i>Arsec 250 M3U</i> (B).	61
Figura 26. Soluções utilizadas para construção da curva de calibração contendo respectivamente 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de formaldeído.	62
Figura 27. Curva de calibração de concentração de formaldeído ($\mu\text{g mL}^{-1}$) em solução líquida.	63
Figura 28. Fotômetro portátil construído pelo autor, conectado a um notebook via USB, para coleta e tratamento dos dados.	64
Figura 29. Suporte para microcubeta confeccionado pelo autor na impressora 3D, conectado ao LED vermelho e ao sensor TSL-2561	64
Figura 30. Espectro de emissão LED amarelo. Pico de emissão em 587.	65
Figura 31. Espectro de emissão LED vermelho. Pico de emissão em 640nm.	65
Figura 32. Curvas de calibração de formaldeído obtidas fotômetro utilizando Led amarelo e Led Vermelho. Unidades de absorvância por concentração $\mu\text{g mL}^{-1}$	66
Figura 33. Estabilização do sinal emitido na formação do corante.	67
Figura 34. Estudo da vazão ideal de amostragem com concentração constante 31 ppbv CH ₂ O com 30 minutos de borbulhamento na solução de MBTH $2,32 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	70
Figura 35. Gráfico de estudo de volume de solução MBTH $2,32 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ utilizado no μ -impinger. ...	71
Figura 36. Soluções obtidas a partir do estudo de tempo, utilizadas para construção gráfico da Figura 35 e para observação de intensidade de cor.	72
Figura 37. Estudo da variação de unidades de absorvância por tempo de amostragem, borbulhando atmosfera contendo 110 ppbv de formaldeído em 10, 20, 30, 60, 120 minutos. UA = unidades de absorvância.	73
Figura 38. Curva de calibração de tempo de borbulhamento de formaldeído - 2 minutos. UA = unidades de absorvância.	74
Figura 39. Curva de calibração utilizando fotômetro, de tempo de borbulhamento de formaldeído - 5 minutos.	75
Figura 40. Curva de calibração de tempo de borbulhamento de formaldeído - 10 minutos. UA = unidades de absorvância.	76

Figura 41. Curva de calibração de tempo de borbulhamento de formaldeído - 20 minutos. UA = unidades de absorbância.....	77
Figura 42. Novo suporte para cubeta e tampa, confeccionados em material ABS.	78
Figura 43. Curva de calibração no espectrofotômetro e no fotômetro com tempo de coleta de 30 minutos. (u.e) = unidades equivalentes de absorbância.	78
Figura 44. Curva de calibração de 30 minutos, obtida no Fotômetro. (u.e) = unidades equivalentes a absorbância.....	79
Figura 45. Curva de Calibração de 30 minutos obtida no Espectrofotômetro. UA= Unidades de Absorbância.....	79
Figura 46. Amostragem realizada no exterior do Departamento de Química Analítica do IQ - UNESP - Araraquara.....	82
Figura 47. Disposição dos equipamentos na sala utilizada para realizar os experimentos.	83
Figura 48. Gráfico de formação de formaldeído a partir de vapor de etanol, em uma faixa de 11-142 ppbv de ozônio.	83
Figura 49. Gráfico de concentração de formaldeído em ppbv, por umidade relativa do ar (%UR).	84
Figura 50. Gráfico de concentração de formaldeído em função da temperatura no intervalo de 19,8 – 33°C, com umidade relativa de $54,49 \pm 8,64$ %UR e 40 ppbv de O ₃	85

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Síndrome do Edifício Doente	17
1.2	Formaldeído	18
1.3	Fontes de Formaldeído.....	19
1.4	Concentrações de Formaldeído em ambientes.....	23
1.5	Legislação	24
1.6	Métodos analíticos.....	25
1.6.1	Métodos de Derivatização	26
1.6.2	Sensores.....	30
1.6.3	Tubos colorimétricos	32
1.6.4	Amostragem Ativa.....	32
1.6.5	Amostrador Passivo.....	33
1.6.6	Método do Borbulhador.....	34
1.6.7	Método da Gota Suspensa	35
1.7	Espectrofotometria de absorção molecular UV-VIS	35
1.7.1	Lei de Lambert-Beer	35
1.7.2	Instrumentação para realizar análise por absorção molar UV-Vis.....	36
1.7.3	<i>Light Emitting Diode</i> (LED).....	37
1.7.4	Arduino	38
1.7.4.1	Programação de operação Arduino	38
2	Objetivos	41
3	Proposta de trabalho.....	42
4	Metodologia	44
4.1	Reagentes utilizados na preparação da curva de calibração da mistura gasosa padrão de formaldeído	44
4.1.1	Solução de MBTH 0,05%.....	44
4.1.2	Solução oxidante	44
4.1.3	Solução padrão de formaldeído (Solução "A" 1 mg mL ⁻¹)	44
4.1.4	Solução padrão de formaldeído (Solução "B" 10 µg mL ⁻¹)	44

4.2	Reação	45
4.3	Curva de calibração de solução líquida de formaldeído.	45
4.4	Construção do fotômetro	46
4.5.1	Escolha do LED	46
4.5	Estudo Cinético.....	47
4.6	Construção do tubo de permeação	47
4.7	Geração de atmosfera padrão.	48
4.8	Avaliação da taxa de permeação	49
4.9	Diluição do padrão gasoso de formaldeído.	49
4.10	Vazão de amostragem.....	50
4.11	Volume das soluções coletoras usadas na amostragem.....	52
4.12	Comportamento do tempo de amostragem.....	53
4.13	Linearidade da curva de calibração	53
4.14	Construção da curva de calibração para formaldeído gasoso.....	54
4.15	Limite de Quantificação (LOQ) e Limite de Detecção (LOQ).....	55
4.16	Aplicações e Validação.....	56
4.17	Construção do μ -impinger Bubbler	56
4.18	Determinação de CH_2O como produto da oxidação de álcool volátil em presença de concentração conhecida de O_3	57
4.19.1	Geração e quantificação do ozônio.....	58
4.19.2	Influência da umidade na formação de CH_2O como produto da reação entre álcool e O_3	59
4.19	Influência da temperatura na formação de CH_2O como produto da oxidação de álcool utilizando O_3	61
5	Resultados e Discussões.....	62
5.1	Curva de calibração com solução líquida padrão de formaldeído.	62
5.2	Construção do Fotômetro	63
5.3	Escolha do LED.....	64
5.4	Estabilização do sinal utilizado como indicativo da cinética de reação.....	66
5.5	Avaliação da taxa de permeação de formaldeído	67
5.6	Estudo de vazão ideal de amostragem.....	69
5.7	Volume da solução de MBTH no procedimento de amostragem.....	70
5.8	Tempo de amostragem.....	72
5.9	Curvas de Calibração	73
5.10	Aplicação do método em medidas em ambientes externos e internos	80
5.11	Influência do vapor de álcool e ozônio na formação de formaldeído	82
5.12	Influência da umidade na formação de formaldeído.....	84

5.13	Influência da temperatura na formação de formaldeído.	85
6	Conclusão	87
7	Perspectivas futuras para determinação de Formaldeído.....	88
	Referências	89

1 INTRODUÇÃO

1.1 Síndrome do Edifício Doente

O homem pré-histórico sempre buscou abrigo no interior de cavernas naturais. Posteriormente, devido a necessidade de expansão da espécie humana para áreas abertas, ele foi obrigado a construir o seu próprio abrigo. Com o aparecimento das aldeias fixas, que depois se transformaram nas primeiras cidades, foram construídas as primeiras casas. Com o passar do tempo, houve incorporação de móveis e objetos diversos buscando um ambiente mais confortável. No século XX, as casas e escritórios incorporaram diversos objetos elétricos para ampliar o conforto. A invenção do ar condicionado foi considerada um feito importante da engenharia no século XX, inovando e incorporando na vida nas cidades, o conceito de conforto ambiental.¹ O conforto ambiental é definido como a sensação de bem-estar térmico, acústico, visual, olfativo e ergonômico em um determinado ambiente, no qual o indivíduo se sente confortável e capaz de realizar suas atividades diárias sem interferência negativa do ambiente. É um conceito multidisciplinar que envolve diversas áreas do conhecimento, como arquitetura, engenharia, psicologia, fisiologia, entre outras.² Sendo assim, o ar-condicionado permite o controle do clima em recintos completamente fechados, denominados também como “indoor” onde o ar circula por dutos resfriados artificialmente. O conforto ambiental foi deslocado (das casas e escritórios) para indústrias, hospitais, carros, estabelecimentos comerciais e públicos. Entretanto, esse progresso acarretou em um novo problema, então desconhecido pelos usuários que viviam nestes ambientes fechados, denominado de Síndrome do Edifício Doente (SED).¹ A Síndrome do Edifício Doente (SED) é um conjunto de sintomas relacionados à saúde dos ocupantes de um edifício, que estão associados à má qualidade do ar interior, iluminação inadequada, ruído excessivo, desconforto térmico, poluentes biológicos e diversas vezes por poluentes químicos atmosféricos. A SED pode causar irritação nos olhos, nariz e garganta, dores de cabeça, fadiga, dificuldade de concentração e outros sintomas e pode ser identificada principalmente quando ocorre alívio dos sintomas ao se sair desse recinto.¹ Poluentes químicos, como o monóxido e dióxido de carbono (CO e CO₂), amônia (NH₃), dióxido de enxofre (SO₂) e formaldeído (CH₂O), produzidos no interior do estabelecimento a partir de materiais de construção, materiais de limpeza não certificados, fumaça de cigarro, fotocopiadoras e pelo próprio metabolismo humano passaram a poluir estes ambientes. Mesmo poluentes biológicos

como fungos, algas, protozoários, bactérias, ácaros, cujas proliferações são favorecidas pela limpeza inadequada de carpetes, tapetes, cortinas, contribuíram para formação de um ambiente insalubre.¹ Estas são as causas do que se convencionou chamar de “Síndrome do Edifício Doente”, sendo reconhecida em 1982 pela Organização Mundial de Saúde (OMS), como a origem dos problemas de saúde causada aos trabalhadores em recintos com ar condicionado central.¹ Dentre os poluentes usualmente encontrados em ambientes fechados está o grupo de substâncias que são conhecidas como compostos orgânicos voláteis (COV). Entre esses compostos está o formaldeído ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$), que é objeto de estudo deste trabalho. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), em sua *RESOLUÇÃO-RE Nº 09, DE 16 DE JANEIRO DE 2003*, recomenda que sejam realizadas pesquisas sobre as possíveis fontes de poluentes, tais como: CO_2 , CO, NO_x , O_3 , COVs, formaldeído, fumo de tabaco e material particulado (PM – particulate material de $2,5\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$) com a finalidade de levantar dados sobre a realidade brasileira, assim como para avaliação e correção das situações encontradas além de selecionar quais materiais possuem ou emitem formaldeído³.

1.2 Formaldeído

O formaldeído (HCHO) foi descrito pela primeira vez em 1855 sendo um dos primeiros compostos a ser indexado pelo *Chemical Abstracts Service (CAS)*, devido sua versatilidade de aplicação, sendo uma matéria prima para inúmeros processos químicos industriais, Figura 1. Segundo o relatório “Indústria Global de Formaldeído” o mercado global de 45,6 milhões de toneladas métricas em 2020, está projetado para atingir um tamanho revisado de 63 milhões de toneladas métricas de formaldeído até 2027.^{4,5} As várias aplicações do formaldeído na indústria estão na fabricação de móveis e colas devido a sua secagem rápida, sua compatibilidade com aditivos e baixo preço, mas ele também é utilizado em produtos de cortiça, materiais feitos de espuma com ureia-formaldeído (UF), lã mineral ou de vidro, materiais de revestimento, tintas, têxteis, produtos de limpeza, conservante, desinfetante e biocidas.^{6,7} Em ambientes internos uma fonte importante é a utilização de componente termofixador em adesivo com composição de (UF) chamados também de aminoplastos. Nesses adesivos na presença de água ou umidade ocorre uma reação de hidrólise da ligação C-N e ocorre a liberação de formaldeído, Figura 2.⁸

O formaldeído também é amplamente utilizado em produtos à base de madeira, placas de fibra de alta e média densidade, cortiças, espumas, produtos do papel, materiais de revestimento, tintas, produtos de higiene e cuidados, produtos químicos de foto processamento e cosméticos.⁶ A seguir, pode-se observar um esquema sobre o levantamento de aplicações industriais para formaldeído e produtos de formaldeído

A OMS apontou que a liberação de formaldeído industrial pode ocorrer em qualquer estágio da produção, uso, armazenamento, transporte ou descarte de formaldeído residual.⁹

A concentração de formaldeído em ambientes indoor chega a ser em média de 95 ppbv, maior do que a concentração em ambientes externos (outdoor) que varia de 20 a 75 ppbv em áreas urbanas principalmente devido às fontes emissoras com altas taxas de emissão e ou renovação inadequada do ar.^{10,11} Na Figura 1, pode-se observar um esquema sobre o levantamento de aplicações industriais para formaldeído e produtos de formaldeído.

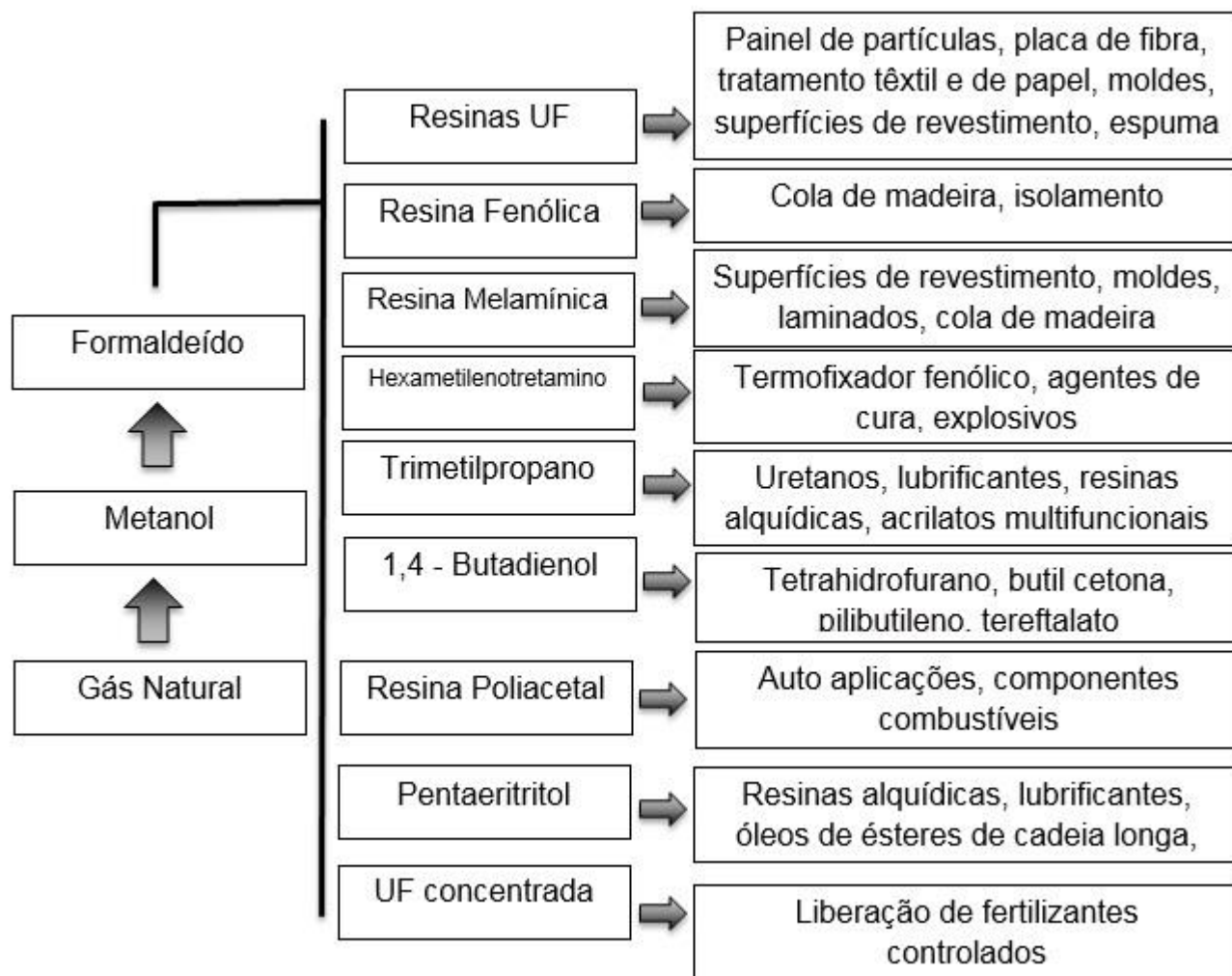


Figura 1. Aplicações de formaldeído na indústria
Fonte: Elaborada pelo autor.

1.3 Fontes de Formaldeído

1.3.1 Materiais a base de madeira

Nas décadas de 1960 e 1970 os aglomerados de madeira como o MDF (*Medium Density Fiberboard* – Placa de fibra de densidade média) que continham resinas que emitiam até 410 ppbv de ureia formaldeído (UF) e eram utilizados por inúmeras pessoas devido ao baixo valor de

compra em comparação com móveis de madeira maciça, estando assim presente em diversas residências¹². Os moradores começaram então a relatar odores ruins e a apresentar sintomas que poderiam ser relacionados à exposição de formaldeído. A justificativa para o mau odor se encontra na reversibilidade da reação da UF, Figura 2, e a emissão de gases contendo formaldeído dessas fontes pode continuar por meses e até anos, mas apresenta uma diminuição com o passar do tempo.¹³ O formaldeído é caracterizado como um gás incolor de odor pungente e forte. O cheiro do formaldeído é frequentemente descrito como um irritante, assemelhando-se ao cheiro de madeira queimada ou a um cheiro de produtos químicos enquanto a ureia é um composto inodoro que em contato com a umidade, libera um odor pungente.¹⁴

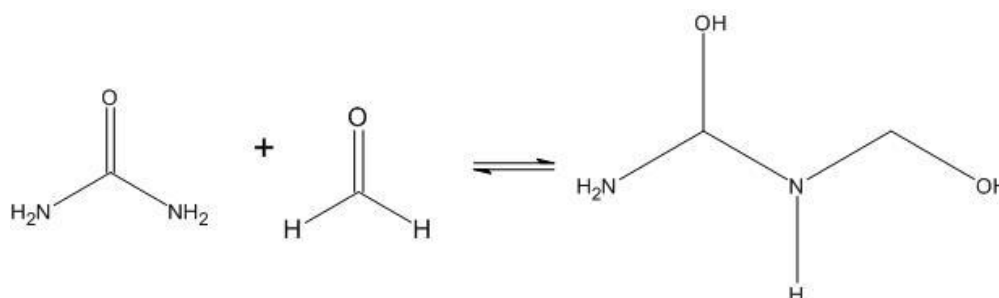


Figura 2. Formaldeído e ureia formando reversivelmente ureia-formaldeído (UF). A reação de reversibilidade libera formaldeído na atmosfera.

Fonte: Elaborada pelo autor, software: ChemSketch.

Desde os anos 70 diretrizes e regulamentações governamentais e voluntárias começaram a ser implementadas graças a divulgação inicial da problemática em 1962, na Alemanha¹⁵. Uma das alternativas para a utilização da UF em resinas é a utilização de paraformaldeído (PF), que mostram um potencial de emissão comparativamente menor devido a sua reticulação (que ocorre durante a etapa de polimerização) ser mais estável como mostrado na Figura 3.¹⁶

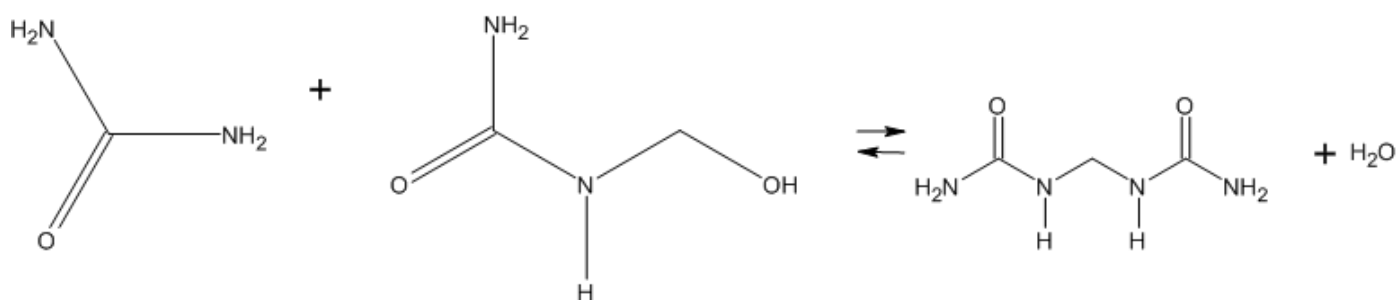


Figura 3. Reação de polimerização da ureia com UF.

Fonte: Elaborada pelo autor, software: ChemSketch.

Outra alternativa é a utilização de tanino natural, considerado amigável ao meio ambiente e tem o intuito de diminuir a dependência de adesivos a base de formaldeído.¹⁷

1.3.2 Materiais de isolamento

Feita (97%) a partir de vidro fundido e minerais, a lã mineral é muito utilizada para fins de isolamento.¹⁴ O restante de sua composição é um conteúdo orgânico, uma resina termoendurecível aglutinante e óleo. A lã de vidro (GW) é feita de areia ou vidro reciclado, calcário, carbonato de sódio e geralmente apresenta 95% de material inorgânico. Ureia modificada com resinas de fenol-formaldeído são utilizadas como aglutinantes e durante seu uso gera baixas emissões de formaldeído.¹⁴ Materiais de isolamento como espuma UF tem emissões mais altas, mas sua utilização não é comum nos dias atuais.

1.3.3 Revestimentos

Quanto aos materiais de revestimento líquido, lacas feitas de forma modificada com ureia e melamina, as resinas são a maior fonte de formaldeído e justamente por isso, desapareceram quase por completo da Europa central.¹⁸ Entretanto, ainda assim há locais que ainda fazem sua utilização, tais como: Escandinávia, Ásia e Europa oriental.¹⁹ Formaldeído e compostos de formaldeído como dimetilol e dimetilol-ureia tinham ampla utilização como biocidas em tintas à base de água e produtos fungicidas, mas agora foram substituídos por outros compostos como as isotiazolinonas.

1.3.4 A química de ambientes internos (O₃, %UR, combustão)

A química interna é um caso especial devido as condições na qual ela ocorre, como a ausência de incidência solar direta e a das gotas de chuvas, menores flutuações de temperaturas extremas, e maiores concentrações de compostos orgânicos voláteis.²⁰

Dentro desses ambientes são utilizados diversos produtos químicos que apresentam diferentes quantidades de emissão, hábitos como cozinhar, fumar e desinfetar resultam em transformações químicas e físicas na atmosfera local.

1.3.4.1 Ozônio (O₃)

O Ozônio (O₃) presente na troposfera, em um ambiente externo tem 97% de chance de reagir com uma molécula de óxido nítrico (NO), enquanto a possibilidade da mesma reação ocorrer em ambientes internos é de aproximadamente 40%, indicando a reação do ozônio com outras espécies químicas.²¹ O ozônio ao reagir com diferentes COVs podem formar substâncias irritantes (dentre elas o formaldeído) que podem ser responsáveis por afetar a saúde e a qualidade de vida das pessoas.²² O ozônio (O₃) é um potente reagente oxidante devido a sua alta reatividade e baixo tempo de residência e indoor sua fonte é encontrada na operação de dispositivos eletrônicos, produtos de limpeza e do ar externa, resultando em uma concentração

média no ar de 50 ppbv.²³ O limite de exposição para o ozônio segundo a NIOSH é de 100 ppbv em um período de 10 horas enquanto o limite estabelecido pela ACGIH é de 50 ppbv^{24,25} O ozônio interno pode reagir com os compostos presentes na atmosfera e gerar produtos danosos e até cancerígenos para os seres humanos, dentre esses o formaldeído.

Em 1992 *Weschler* e colaboradores, relataram que a emissão de formaldeído e outros aldeídos por carpetes, aumentava na presença de ozônio, enquanto as concentrações de compostos saturados (tais como os terpenos) diminuíram²⁶. Em ambientes fechados as concentrações de ozônio são menores (20 ppbv)²⁷ que os outdoors (110 ppbv)²⁸, mas a concentração dos terpenos é mais elevada. Em ambientes fechados o formaldeído representa cerca de 60% do total dos aldeídos.²⁹

O formaldeído também foi detectado (3 ppbv) como um produto de reação química iniciada por ozônio (80 ppb) em cabines de aeronaves e como um subproduto de reações de superfície em materiais de cabine de aeronaves que geralmente tem em média de 10 a 20%UR de umidade relativa do ar (%UR).³⁰ *Wisthaler* e colaboradores e mais tarde *Petrick* e *Dubowski* identificaram reações de oxidação do esqualeno, um dos principais componentes da pele, como um componente formal diretamente relacionado com o próprio ser humano como fonte de aldeído.^{31,32}

1.3.4.2 Umidade Relativa (%UR)

A umidade também é uma variável que influencia na química interna, agindo na atmosfera e em superfícies. A umidade pode ser até 15 vezes maior em ambientes internos em relação aos externos e as quantidades de gases solúveis em água alteram a composição química do ar e consequentemente a qualidade do ar inalado e a exposição dérmica dos ocupantes.³³ A qualidade ideal do ar interno deve estar entre 40 a 60% de umidade relativa, valores inferiores geram uma rota ideal para a propagação de aerossóis infecciosos e devido a secura da mucosa nasal ocorre a diminuição da capacidade de os cílios expelirem aerossóis contendo microrganismos, enquanto valores superiores ao indicado favorecem a proliferação de fungos e bactérias.³⁴ Com o aumento da umidade, as reações de superfície são mais prováveis devido aos compostos polares na atmosfera reagirem com as moléculas dessas superfícies.^{35,36} A umidade relativa do ambiente indoor depende de muitos fatores e variáveis, como o ano de construção, tipos de materiais usados, iluminação, estação do ano, quantidade de pessoas que ocupam o local, dimensões do ambiente, temperatura, fontes emissoras, sorvedouros, trocas de ar. Partículas de água correspondem a 30% do total de partículas que são transportadas pelo ar, onde podem estar contidas matéria orgânica e compostos hidrossolúveis e que podem reagir entre si utilizando a água como meio reacional.³⁷

1.3.4.3 Combustão

Outro fator que impacta na química de ambientes internos é o tratamento térmico e a combustão oriundas de fogões a gás, fogões a lenha, lareiras, fornos, churrasqueiras, entre outros e são conhecidas por serem fortes fontes de formaldeído dentro de casa.³⁸ *Balakrisan et al.* mostraram que metade da população mundial, especialmente a de países em desenvolvimento, dependem de combustíveis fósseis tradicionais, como a biomassa sendo a fonte primária de energia doméstica.⁷ Essa dependência se deve ao custo e necessidade de infraestrutura para a inserção de energias renováveis e também é resultado de uma dependência histórica dos combustíveis fósseis, seja pela disponibilidade ou por acordos comerciais com outros países, para que as demandas energéticas desses países sejam atendidas. Porém, além de formaldeído o CO₂, NO_x, SO₂, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) e material particulado (MP), são emitidos na fumaça da queima do combustível de biomassa. Enquanto em países desenvolvidos, a fumaça do cigarro é uma das principais fontes de combustão dentro de casa e dentre as inúmeras substâncias nela contidas o formaldeído é uma delas.³⁹

1.4 Concentrações de Formaldeído em ambientes

Devido ao grande número de fontes, e sua formação na presença de luz ter duas vias fotolíticas (Hidrólise de hidrocarbonetos, reação do O₃ com COVs), o tempo de residência do formaldeído na atmosfera é de apenas de algumas horas, e é um componente que tem sido encontrado na atmosfera de diferentes locais.^{40, 41}

Na atmosfera de regiões urbanas a concentração de formaldeído varia de 0,2 a 20 ppbv^{11,42}, já tendo sido relatados picos de 150 ppbv na cidade de Los Angeles⁴³, enquanto que em regiões remotas sua concentração varia de 0,5 a 2 ppbv^{44,11}. No Brasil já foram relatados valores de 11 ppbv em Fortaleza⁴⁵ e de 32 ppbv em São Paulo⁴⁶, e em uma estação de ônibus em Salvador já foi verificada uma concentração de 78 ppbv.⁴⁷ Níveis de até unidades de ppm têm sido encontrados na atmosfera de escritórios e residências.⁴⁸ Em ambientes internos recém construídos e desocupados já foram observadas flutuações de 13 a 97 ppbv.⁴⁹

A Figura 4 identifica os intervalos de concentração onde o formaldeído é encontrado em diferentes condições e regiões e delimita o limite máximo permitido pela Organização Mundial de Saúde (OMS).

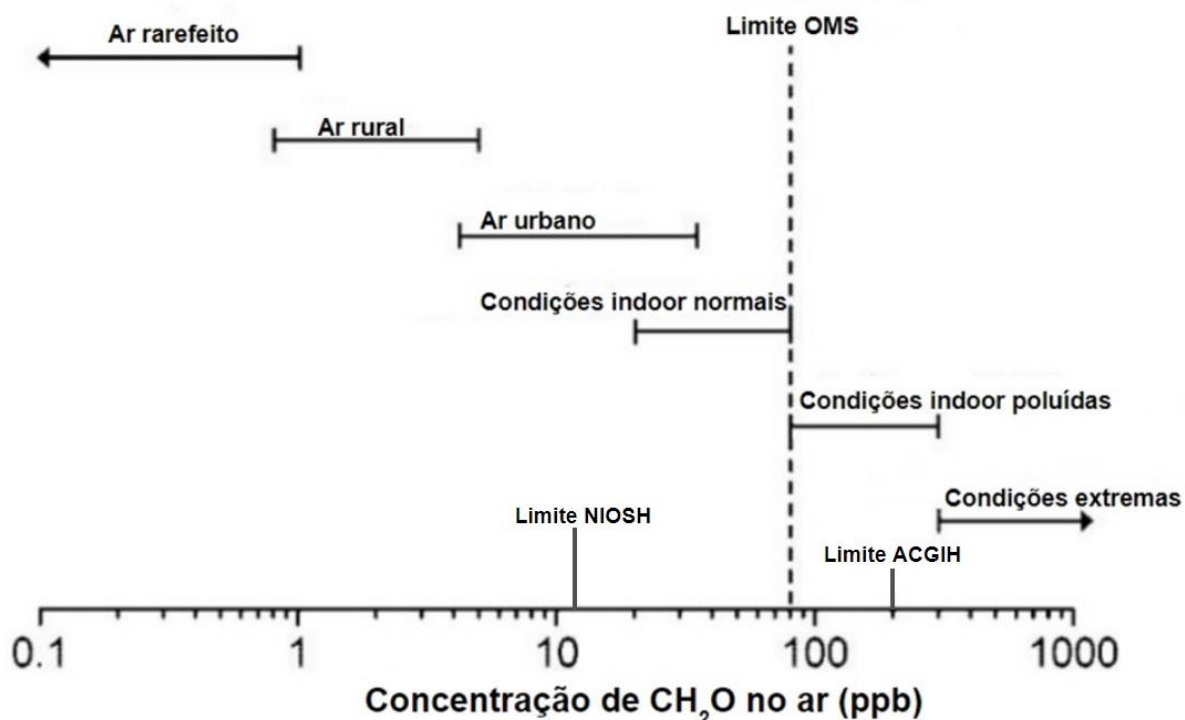


Figura 4. Intervalo de concentrações de formaldeído em diferentes ambientes e limites de exposição ocupacional na média ponderada no tempo de 8 horas de agências de saúde e segurança (NIOSH, ACGIH, OMS).

Fonte: Adaptada pelo autor.¹³

1.5 Legislação

Várias autoridades de segurança e saúde ocupacional do mundo estabeleceram níveis de exposição admissíveis de formaldeído por inalação. A maioria dos níveis é baseada em resultados de testes epidemiológicos e toxicológicos obtidos de dados humanos e animais para um determinado tempo de exposição ou são baseados em avaliações de perigos para a saúde na relevante literatura toxicológica.^{50,51}

Concentração Intervalo ou média (ppb CH_2O)	Período ou média	Efeitos na saúde da população em geral
--	------------------	--

24	Exposição repetida	Limite de detecção olfativa (10%) ^a
144	Exposição repetida	Limite de detecção olfativa (50%) ^a
48	Exposição repetida	Limite de detecção olfativa (90%) ^a
80 - 2.483	Exposição única e repetida	Irritação nasofaríngea
48 - 962	Exposição única e repetida	Irritação ocular
400 - 1.602	3 a 5 horas	Diminuição da taxa de fluxo de muco nasal
1.923	40 minutos em 2 dias consecutivos com 10 minutos de exercício moderado no segundo dia	Dor de cabeça pós-exposição (até 24h)
2.003 - 2.964	^{-b}	Dor nos olhos e nariz entupido
2.964	Exposição única e repetida	Diminuição da função pulmonar somente em exercícios pesados
4.006 - 4.968	30 minutos	Tolerável por 30 minutos com lacrimejamento
9.615 - 20.032	^{-b}	Lacrimejamento forte, com duração de 1 hora

29.647 - 48.077	-b	Edema pulmonar, pneumonia, perigo de vida
48.077 – 100.160	-b	Morte

^a Frequência do efeito na população

^b Intervalo de tempo ou média não especificado

Tabela 1. Valores em concentração de formaldeído durante período de tempo e sintomas relatados.

Fonte: Elaborada pelo autor, traduzido da literatura. Erro! Indicador não definido.

Os valores limites são basicamente separados em duas categorias principais: exposição ocupacional que ocorre em ambientes de trabalho e a exposição não ocupacional (ou seja, ambientes residenciais). O valor limite ocupacional (TLV) é frequentemente categorizado como média ponderada no tempo (TWA), limite de exposição de curto prazo (STEL) e valor teto (C), com o último definindo o limite de exposição, que não pode ser excedido em nenhum momento. A Administração de Segurança e Saúde Ocupacional (OSHA)⁵² definiu o STEL para formaldeído em 2 ppm em 15 min e o limite de exposição permitido ponderado no tempo médio (PEL-TWA) em 0,75 ppm. O TLV-C proposto pela American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH)⁵³ é 0,3 ppm. O Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (NIOSH)⁵⁴ definiu um STEL mais rigoroso de 0,1 ppm e um TLV de 0,016 ppm. O limite de exposição para o formaldeído definido pela OMS (Organização Mundial de Saúde) é de 0,08 ppm para uma média de 8 horas (TWA) e não deve ultrapassar 0,3 ppm em nenhum momento do dia (C).

Regulamentação eficiente sobre a presença de formaldeído no ambiente requer métodos de análises que permitam acompanhar o cumprimento da legislação. Métodos analíticos trabalhosos com várias etapas de preparo de amostra antes da determinação analítica são fatores limitantes para fiscalização.

1.6 Métodos analíticos

Para a análise de formaldeído as técnicas cromatográficas e espectroscópicas são frequentemente utilizadas. A *Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy* (MAX-DOAS) analisa a distribuição vertical e a evolução temporal de formaldeído e glioxal, como um indicativo das fontes de COVs. Possui uma ou mais direções de observação em diferentes ângulos em relação ao sol. A luz solar é espalhada pela atmosfera e chega ao detector, onde é analisada para identificar as mudanças na intensidade em diferentes comprimentos de onda. A técnica realizada por sensoriamento remoto é utilizada para medir a concentração de gases e aerossóis na atmosfera é baseada na absorção da luz solar pelas moléculas presentes na atmosfera. Tem como vantagens uma alta resolução de tempo e automação.⁵⁵ Um sensor de microbalança de cristal de quartzo foi utilizado para de detecção de vapores contendo formaldeído que mesmo na presença de interferentes tem um limite de quantificação de 2,5 mg L

$^{-1}$ (2003 ppm) e um limite de detecção de $0,34 \text{ mg L}^{-1}$ (272 ppm). A limitação da técnica é que mesmo com um longo caminho óptico o limite de detecção ainda é da ordem de ppm além de ter sua mobilidade limitada.⁵⁶ A espectroscopia de fluorescência induzida por laser (LIFS) foi aplicada em um estudo utilizando uma sonda fluorescente bifuncional para detecção de formaldeído ($38 \text{ nM} = 1,14 \mu\text{g}$).⁵⁷ A fluorescência atrai o interesse para aplicações devido a sua alta sensibilidade (ordem de nano (10^{-9}) e pico (10^{-12}) mol), alta seletividade, fácil operação e monitoramento em tempo real. Mas as sondas desenvolvidas para monitorar formaldeído trazem como desvantagens uma baixa sensibilidade, limite de detecção alto e um longo tempo de resposta.^{58,58} A espectroscopia de laser de diodo sintonizável (TDLS)/Espectroscopia fotoacústica a laser, em temperatura ambiente, combinou o diodo a laser com uma ressonância fotoacústica forneceu um sinal mínimo de detecção do formaldeído em 1 ppm, devido ao espectro do formaldeído na região em torno de 4350 cm^{-1} , porém o método não é seletivo e apresenta um limite de detecção alto.⁵⁹ Em um estudo foi desenvolvido um sistema de *proton transfer reaction mass spectrometer* (PTR-MS) foi possível medir concentrações de pptv de formaldeído em monitoramentos on-line. A metodologia se baseia nas reações dos íons H_3O^+ que transferem prótons sem se dissociar para a maioria dos compostos orgânicos voláteis sem reagir com os componentes do ar limpo.⁶⁰ Outra técnica para monitorar as concentrações atmosféricas de formaldeído e glioxal é o espectrômetro de *multi-ion selected ion flow tube mass spectrometer* (SIFT-MS), como o instrumento também é afetado pela umidade relativa (%UR), seu limite de detecção é de 200 pptv.⁶¹ Um estudo de matriz isolada (IR) de ozonídeos secundários e produtos de reação contendo carbonila constatou que o formaldeído é um dos produtos primários da reação entre ozônio e monoterpenos, além de ser o produto primário na reação do O_3 com eteno, sendo formado secundariamente o acetaldeído e foi comprovado que com um maior tempo de reação a concentração de acetaldeído aumenta em relação a concentração de formaldeído utilizando espectroscopia na região do infravermelho.⁶²

1.6.1 Métodos de Derivatização

O método de derivatização é baseado em reações que modificam o composto de interesse em um produto com novas características, podendo então ser analisado a partir de diferentes técnicas. Como o formaldeído geralmente reage sendo transformado em um cromóforo, um dos problemas encontrados é a baixa seletividade, pois os COVs também reagem com pararosanilina, acetilacetona e ácido cromotrópico, que são reagentes geralmente utilizados, apesar das interferências em fase gasosa serem menores.⁶³ Método da pararosanilina (PRA): PRA com formaldeído em meio com sulfito de sódio forma um corante magenta denominado Ácido [(E)-{4-[bis(4-aminofenil)metileno]ciclohexa-2,5-dien-1-ilidieno}amino]

metanossulfônico, de absorbância na região do ultravioleta visível (UV-vis) em 588nm do espectro de radiação eletromagnética. A reação, apresentada na Figura 5, não é seletiva ao menos que seja realizada em pH 1, do contrário outros COVs presentes no ar atmosférico irão reagir com a pararosnilina. Ao utilizar esse método para produzir membranas nanofibrosas de celulose funcionalizadas com pararosnilina é possível determinar o formaldeído em uma faixa de 96 a 4807 ppbv.⁶⁴

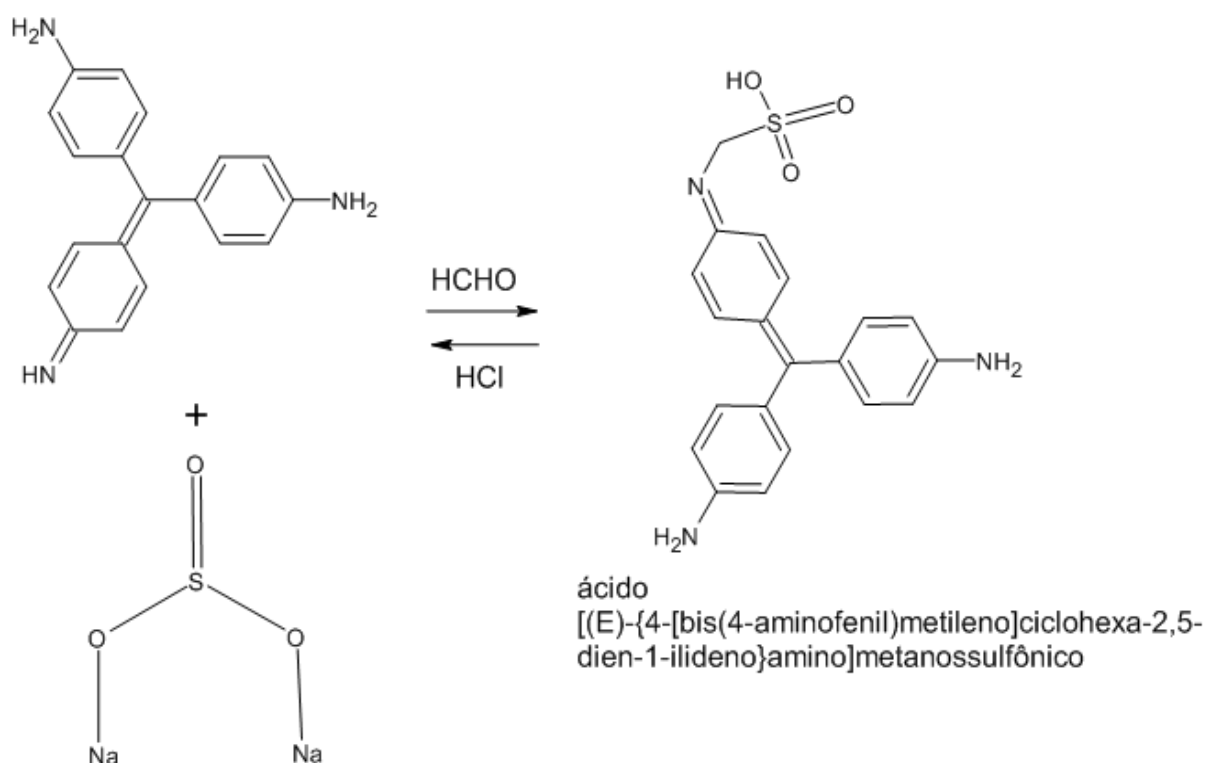


Figura 5. Pararosnilina reagindo com sulfito de sódio e formaldeído em meio ácido, formando corante roxo com absorção máxima em 588nm.

Fonte: Elaborada pelo autor, software: ChemSketch.

Método 2-Hidroximetil-piperidina: O formaldeído reage com a 2-Hidroximetil-piperidina, formando uma oxazolidina que pode ser identificada por meio de um espectro de infravermelho.⁶⁵ A quantificação do formaldeído é de 240 ppbv a 16 ppm, para uma amostra de ar de 10L e permite determinação simultânea de acroleína e formaldeído.⁶⁶

O método MBTH (3-Metil-2-Benzotiazolinona Hidrazona) é ideal para quantificar aldeídos alifáticos de baixa massa molar no ar atmosférico, tal como o formaldeído.⁶⁷ Com a formação de uma azina e de um cátion reativo oriundo da reação do Fe^{3+} com o MBTH, um corante iônico azulado é formado e pode ser quantificado através da Lei de Lambert-Beer, obtendo-se sua absorbância máxima em 628nm, como mostrado na Figura 6.⁶⁸

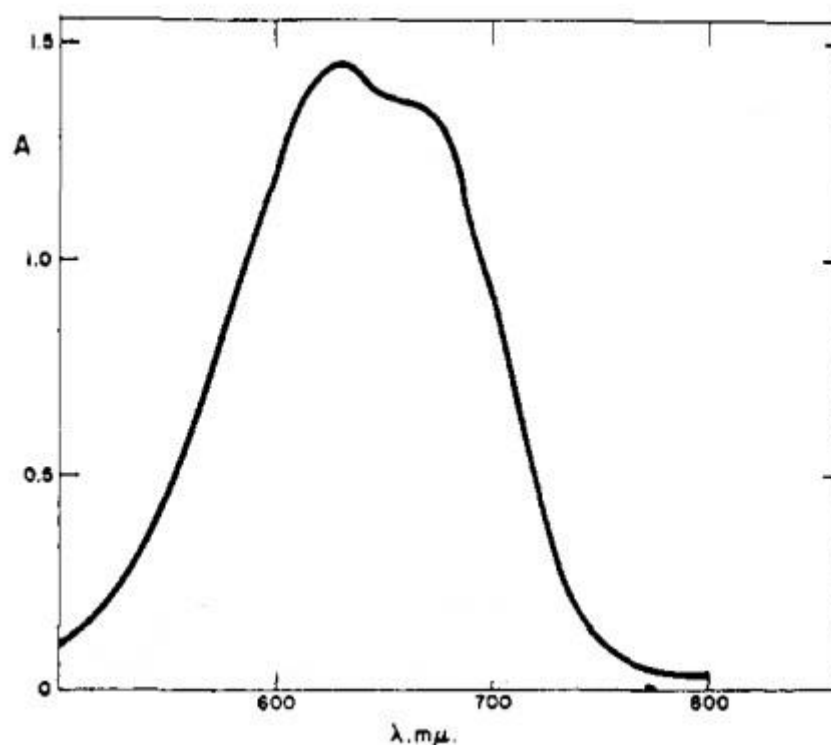


Figura 6. Espectro de absorção do corante com absorção máxima em 628 nm, obtido pela reação entre MBTH e formaldeído.

Fonte: HAUSER, T. R.; CUMMINS, R. L.. Increasing Sensitivity of 3-Methyl-2-Benzothiazolone Hydrozone Test for Analysis of Aliphatic Aldehydes in Air. *Analytical Chemistry*, [S.L.], v. 36, n. 3, p. 679-681, 1 mar. 1964. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac60209a067>.

Com esse método já foi possível quantificar concentrações de formaldeído gasoso de 50 ppb em 10 minutos de exposição utilizando um filme polimérico funcionalizado com amina dopada com um indicador de pH e tratamento por imagem.⁶⁹ Pretto, Angelica *et al*, estudaram a reação a partir da mistura de 10 mL de uma solução de MBTH ($2,32 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹) com 1,0 mL de solução de formaldeído ($1,30 \times 10^{-6}$ mol) e as alíquotas foram analisada em 2, 5, 10 e 60 minutos e então foi adicionada a solução oxidante contendo Fe (III) e as leituras no espectrofotômetro foram feitas em 628 nm onde o corante tem seu pico máximo de absorção e a variação desse sinal foi observado dentro do intervalo de segundos à 12 minutos. A conclusão foi de que a presença de Fe (III) na solução de MBTH e formaldeído, bloqueia a reação de formação do cátion reativo e somente a azina já formada reage e forma o corante, resultando em um sinal de menor intensidade e não representativo da quantidade de formaldeído contido no meio. A reação com o oxidante, analisada na literatura tem uma ascendente de sinal de absorbância nos primeiros 3 minutos, e após 10 minutos já não se observa variação significativa de sinal, indicando que a formação da azina ocorre nesse período. Sendo assim é necessário esperar 12 minutos para que seja completa a reação entre o formaldeído e o MBTH para a formação do cátion reativo e da azina para que após se adicione a solução oxidante e em 3 minutos seja obtido o corante e a leitura do sinal possa ser analisada com confiança.⁷⁰

Método AHMT (4-amino-3-hidrazo-5-mercapto-4H-1,2,4-triazol): Em meio básico forte o AHMT reage com os aldeídos e forma produtos intermediários incolores, Figura 7, mas que em contato com o oxigênio presente no ar atmosférico se oxidam, formando então um corante roxo, de absorção em 550nm. Utilizando esse método é possível identificar o formaldeído em uma faixa de 40 ppb à 1 ppm em um tempo de amostragem de 3 minutos, como *Kawamura et al* fizeram com um filtro de vidro e um fotômetro portátil.⁷¹

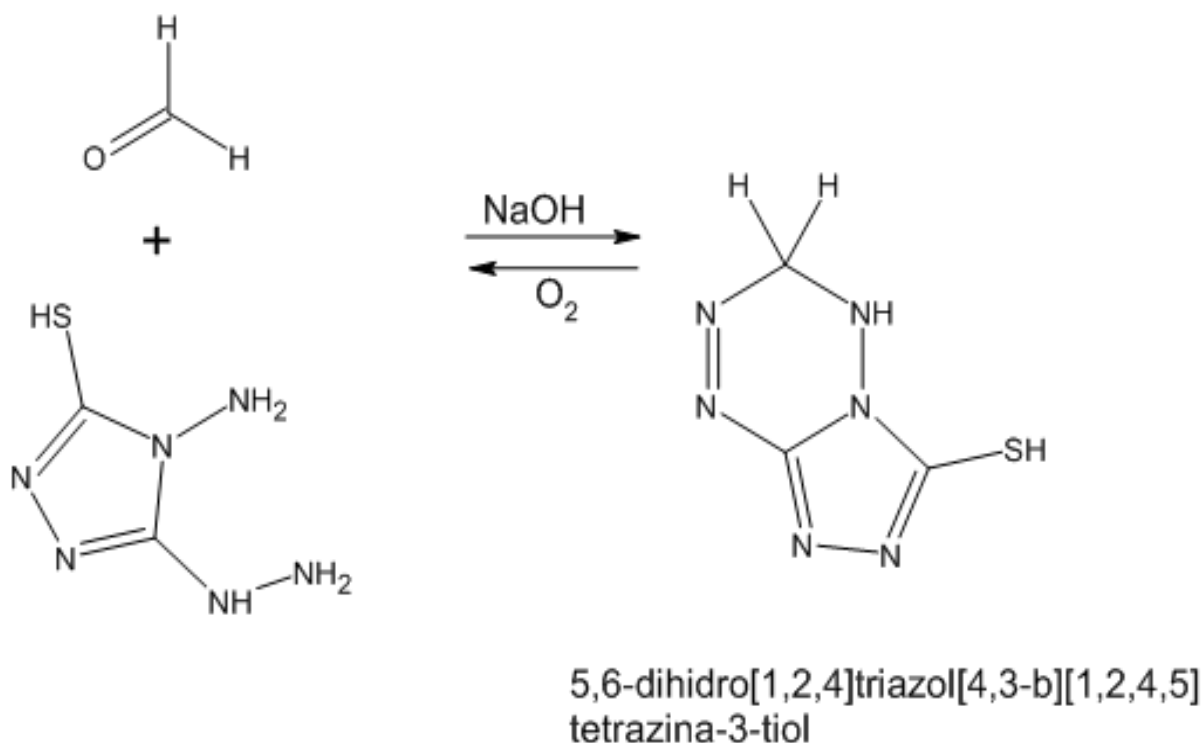


Figura 7. Reação entre formaldeído e AHMT, em meio básico e com gás oxigênio para formação de corante com absorbância máxima em 550nm.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Método do ácido cromotrópico: a formação de um produto de coloração vermelho-violeta, com absorção máxima em 580nm só pode ser realizada se o pH do meio for menor que 1 e estiver em presença de ácido sulfúrico concentrado, que irá reagir com o ácido 1,8-diidroxinaftaleno-3,6-dissulfônico (ácido cromotrópico), Figura 8. Fenóis são a principal fonte de interferência, assim como outras substâncias orgânicas e oxidantes fortes, além da baixa estabilidade do ácido cromotrópico em solução, concentrações de no mínimo 4 ppm de formaldeído foram relatadas em um estudo de uma mistura de gases.⁷²

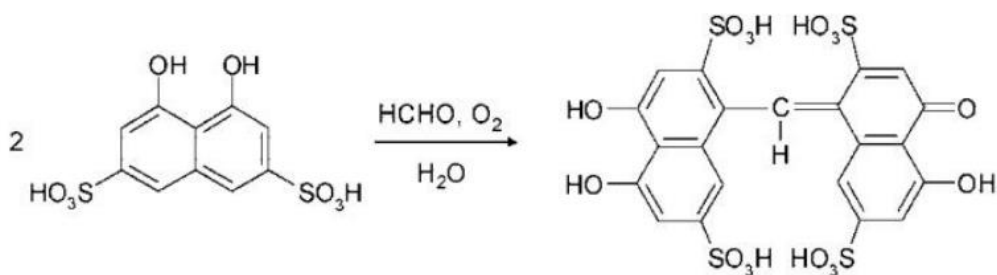


Figura 8. Formação de corante com absorvância no UV-vis em 580 nm, utilizando ácido cromotrópico, em meio com ácido sulfúrico concentrado

Fonte: Elaborada pelo autor, software: ChemSketch.

Método da Acetilacetona (ACAC): A reação se inicia com a ciclização da 2,4-Pentanodiona (ACAC), formaldeído e acetato de amônia obtendo-se como produto uma espécie fluorescente, a Dihidropiridina 3,5-Diacetil-1,4-Dihidrolutidina (DDL), que pode ter sua absorvância quantificada 510 nm ou em 412 nm (UV-vis) já que a coloração da solução é amarela. Como outros produtos que podem ser formados por esta reação não apresenta fluorescência forte, o método é considerado seletivo. O tempo de amostragem de 40 minutos e seu limite de quantificação é de 5 ppbv.⁷³

Método 2,4-Dinitrofenilhidrazina (DNPH): O método é utilizado como padrão internacional pela ISO e analisa conjuntamente acetonas e aldeídos.⁷⁴ O método consiste em puxar o ar por um cartucho com sílica gel em meio ácido, onde ocorre uma adição nucleofílica para formação de hidrazonas a partir da DNPH, com eliminação de água, Figura 9.⁷⁵ O método é adequado para medições de 0,8 ppbv a 800 ppbv de formaldeído e outros 12 compostos carbonílicos aromáticos, tanto em longos períodos de prazos (1h a 24h) quanto de curto prazo (5min a 60 min).⁷⁴ O limite de detecção de (LOD) é de 0,2 ppbv em 30 minutos de amostragem, com vazão de 1L min⁻¹ e apresenta absorção máxima na região do ultravioleta em 360 nm.⁷⁶

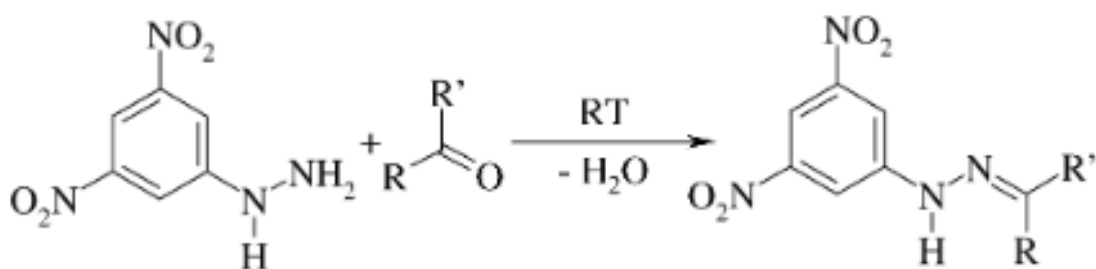


Figura 9. DNPH e formaldeído formando hidrazona, com eliminação de água. O produto é analisado no HPLC e o formaldeído é quantificado pela derivatização. (R, R': H, arila, alquila).

Fonte: Elaborada pelo autor, software: ChemSketch.

1.6.2 Sensores

No ar as moléculas do gás interagem com a superfície de um sensor, que acoplado a um transdutor, transforma a informação química em um sinal elétrico que pode ser comparado com um padrão e ser analisado e interpretado como concentração ou quantidade do analito.

Entre esses sensores, há o eletroquímico, um nanomaterial de MoO_3 modelado com Pt por meio de uma redução química e processos hidrotérmicos que realiza a determinação do gás formaldeído no ar, de maneira ultrarrápida (8,8 segundos) e seletiva, foi desenvolvido. O limite de detecção é na ordem de 1 ppm, que está acima do limite permitido pela OMS onde uma concentração maior que 0,1 ppm já é preocupante.⁷⁷

Um outro estudo buscou utilizar um filme de ~100 nm de espessura, feito de perovskita de iodeto de chumbo de metilamônio (MAPbI_3) para capturar COVs a temperatura ambiente. O limite de detecção (LOD) para vapor de álcool foi de 1300 ppm. O filme apresenta boa resposta para altas concentrações dos gases e tem maior sensibilidade para compostos orgânicos voláteis polares do que os apolares. Porém, seu procedimento experimental é trabalhoso e o sistema não se adequa ao problema da detecção dos baixos níveis desses gases no ambiente.⁷⁸

Um método baseado na dispersão atômica de ouro em nanofolhas de In_2O_3 , se provou altamente seletivo e sensível operando a 100°C e pode chegar até a 1,42 ppb. Ao trabalhar em baixas temperaturas, o formaldeído não consegue reagir com o oxigênio nos sítios ativos onde foi adsorvido pelo filme, devido a barreira de alta energia de reação. A umidade do ar é outro fator limitante que afeta o sistema, pois estando acima de 40% as moléculas de água se alojam nos sítios ativos e dificultam a reação, reduzindo o sinal.⁷⁹

Em 2021, por meio de um método hidrotérmico de etapa única, um sensor catalítico foi desenvolvido para obtenção de nanofios de $\alpha\text{-MnO}_2$ para análise de formaldeído. Trabalhando a uma temperatura de 300°C , o sensor apresenta boa resposta para uma concentração de formaldeído no ar de 200 ppm.⁸⁰ A alta temperatura de trabalho não permite comparar os dados de concentração com outros métodos, já que a unidade ppm é dependente da temperatura ambiente.

Com limites de detecção de 0,3 ppm a 30 ppm muitos monitores eletroquímicos, Figura 10, estão disponíveis no mercado, um eletrodo específico para determinação de aldeídos, gera uma corrente elétrica diretamente proporcional à concentração do composto no meio e tem como vantagem a simplicidade, portabilidade e tempo de resposta rápido. Como inconveniente o método apresenta baixa vida útil e baixa sensibilidade.⁸¹



Figura 10. Monitor comercial de Formaldeído (modelo Z-300).⁸³

Fonte: Site da empresa.⁷⁸

1.6.3 Tubos colorimétricos

Os tubos colorimétricos são detectores que utilizam um determinado reagente que ao entrar em contato com o analito tem sua coloração alterada. Utilizando a intensidade da cor obtida é possível quantificar um intervalo de concentração (usando um disco indicativo e comparando com a respectiva coloração e quantidade de formaldeído, previamente padronizada) a presença do mesmo, já que a intensidade da coloração é diretamente proporcional a concentração do COV na atmosfera. Alguns tubos para formaldeído tem uma faixa de quantificação de 200 ppbv a 5 ppm.⁸² O método, porém, apresenta algumas limitações quanto a caracterização simultânea de diferentes COVs e também apresenta baixa precisão, sensibilidade e detectabilidade, além do tempo gasto para se realizar a padronização, limpeza do instrumento e estabilização da reação.⁸³

1.6.4 Amostragem Ativa

A amostragem ativa depende de uma bomba de ar que aspira um determinado volume de ar para o interior do amostrador contendo uma superfície reativa que irá reagir com o analito de interesse, e a sua quantificação é realizada a partir desta. O método de NIOSH 2016 para analisar aldeídos em ambiente indoor utiliza um volume de 30 a 1500 mL min⁻¹ e tem uma faixa de trabalho de quantificação de 12 ppbv a 2 ppm, utilizando como reagente o DNPH.⁸⁴ A EPA (Agência de Proteção Ambiental) TO-11A estabelece um fluxo de ar de 100 a 2000 mL min⁻¹ com LOQ de 60 ppbv a 3 ppm e também utiliza DNPH como reagente.⁸⁵ O método padrão mencionado pela EPA é o IP-6, utiliza um fluxo de ar 100 a 1000 mL min⁻¹, em uma faixa de

concentração de 0,03µg a 75µg de formaldeído.⁸⁶ Os tempos de amostragem podem variar de 5 minutos a 24 horas e as temperaturas podem variar de 10 a 100°C. O interessante de se utilizar tais métodos, Figura 11, é sua alta sensibilidade e curto tempo de amostragem que favorecem o reconhecimento de variações de concentração no ambiente.⁸⁷

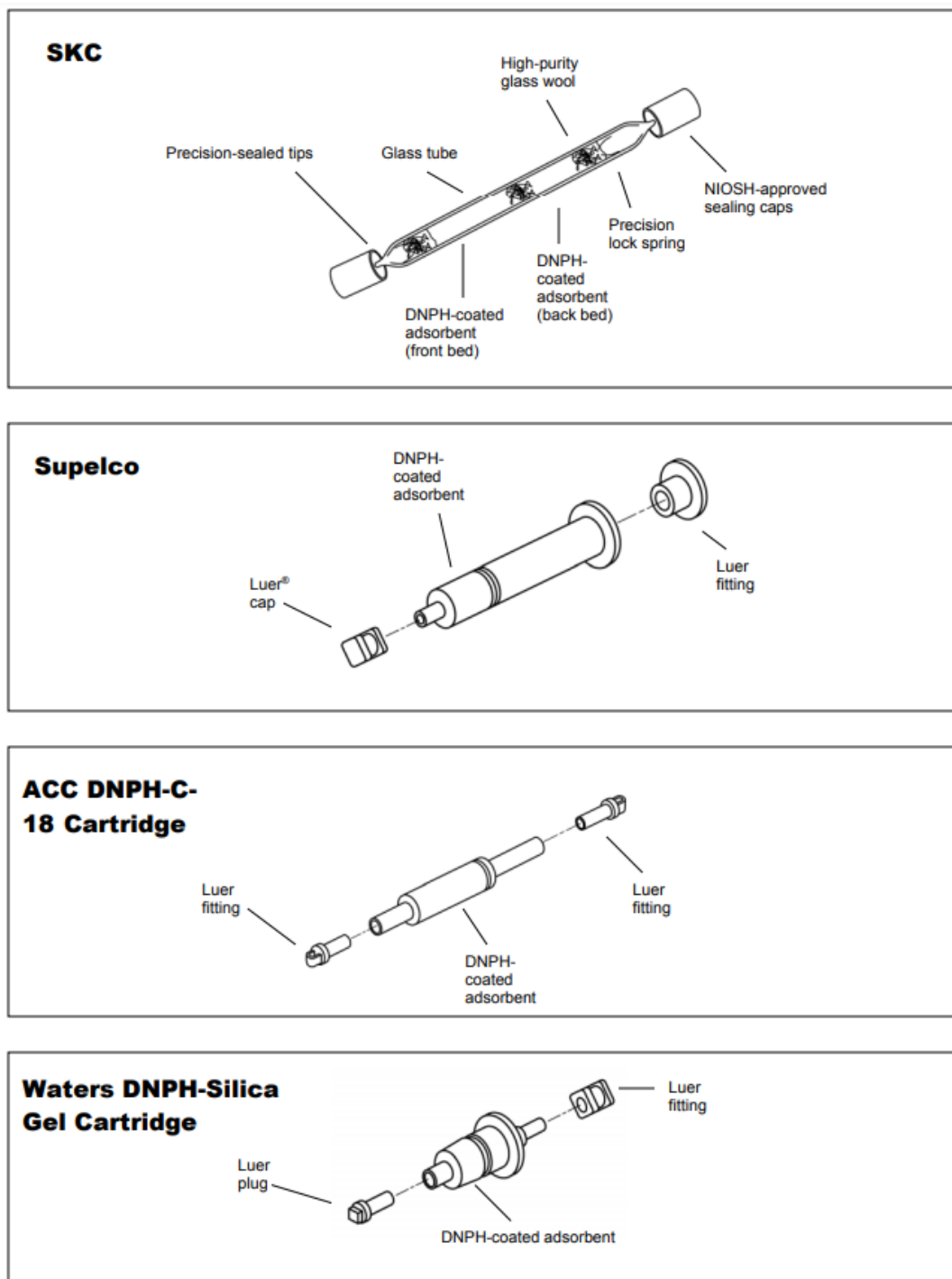


Figura 11. Exemplos de amostradores comerciais de formaldeído.

Fonte: GODISH, T. Formaldehyde exposures from tobacco smoke: a review.. **American Journal Of Public Health**, [S.L.], v. 79, n. 8, p. 1044-1045, ago. 1989. American Public Health Association.
<http://dx.doi.org/10.2105/ajph.79.8.1044>.

1.6.5 Amostrador Passivo

O amostrador passivo ou dosímetro passivo, difere do ativo somente pela ausência de uma bomba de sucção ar, ou seja, é um método que durante a fase de amostragem não utiliza energia elétrica. Nesse sistema o ar passa pelo interior do tubo pela difusão e permeação do ar no meio, nesse sistema um outro filtro pode ser adicionado para que pequenas e grandes partículas fiquem retidas e assim não cheguem até a superfície reativa.⁸⁸ O tempo de amostragem é relativo pois depende da atmosfera a avaliada, da concentração do analito, da sensibilidade da reação e do coeficiente de difusão do composto, logo o período pode ser de horas até semanas, contanto que tenha material o suficiente é possível realizar uma concentração média pelo período de amostragem. Posteriormente, o analito é extraído por um solvente e analisado por uma técnica analítica conveniente. Devido ao longo período de amostragem (mínimo de 8 horas) o risco de contaminação também se torna maior.⁸⁷ A Radiello®, Figura 12, realiza a venda de um kit de amostradores passivos para quantificação de formaldeído e outros COVs através da reação com o DNPH, e se encontra atualmente disponível no mercado por um valor de R\$7.616,00.⁸⁹

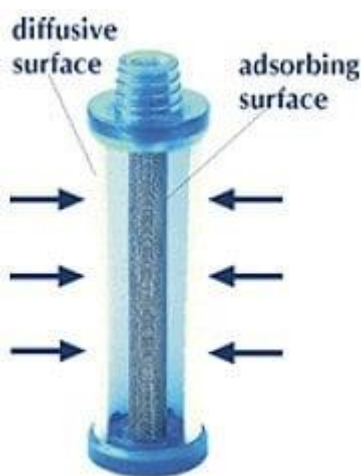


Figura 12. Amostrador passivo disponível comercialmente Radiello ®
Fonte: Site Radiello

Após realizarem amostragens utilizando o amostrador passivo comercial durante 7 dias e quantificarem no HPLC foram obtidos valores de 23 ppb e 27 ppb em salas e quartos universitários na Espanha, com um Limite de Detecção (LOD) de 0,03 ppb.⁹⁰

1.6.6 Método do Borbulhador

O método NIOSH 3500 para determinação de formaldeído no ar, utiliza na etapa de amostragem, um borbulhador de volume em mililitros, e que favorece mesmo com um curto espaço de tempo a produção de solução concentrada o suficiente para se realizar a análise. Apresentando alta sensibilidade (ppb) e seletividade em relação a outros métodos, a chance de

interferência também se mostra mínima, além de também poder operar à temperatura ambiente. Utilizando como meio reagente o ácido cromotrópico e bissulfito de sódio o método apresenta uma faixa de trabalho de é de 0,02 ppm a 4 ppm em um volume de ar de 80 Litros. Porém, tal metodologia não pode ser aplicada durante longos períodos de amostragem, pois o líquido tende a evaporação.⁸⁹

1.6.7 Método da Gota Suspensa

Filmes finos e gotas de volume inferiores a 1 mililitro oferecem a vantagem de manipulação, tanto a amostragem em tempo real quanto após a coleta do analito gasoso em um curto período, apresentam uma boa resposta analítica. Porém seu contraponto é manter a gota estabilizada durante a leitura do sinal analítico já que o método consiste em expor a superfície de uma gota de reagente colorimétrico a uma vazão conhecida de aldeído de baixo peso molecular e em seguida medir sua absorbância diretamente na gota ao final da etapa de amostragem. Em um estudo utilizando o reagente MBTH o método se mostrou conveniente em um intervalo de 27 a 127 ppb em 18 minutos tanto em ambientes indoors quanto outdoors.⁷⁰

1.7 Espectrofotometria de absorção molecular UV-VIS

1.7.1 Lei de Lambert-Beer

Segundo a literatura de *Química Analítica Quantitativa* de Harris, Daniel C. a base fundamental da espectrofotometria quantitativa, é a Lei de Lambert-Beer, que demonstra a existência de uma correlação linear (R^2) entre a concentração da espécie absorvente e sua absorbância.⁹¹ A lei pode ser aplicada a um sistema similar ao esquematizado, Figura 13, onde uma luz monocromática emitida por fonte tem uma energia radiante (I_0), enquanto a energia radiante do feixe que sai do outro lado da amostra é (I). Como parte da luz é absorvida pela amostra, temos que $I \leq I_0$. A transmitância (T) é definida como a fração da luz emitida pela fonte que passa pela amostra:

$$T = I/I_0 \text{ (Equação 1)}$$

O valor da Transmitância sempre vai estar entre 0 e 1, sendo a transmitância percentual uma multiplicação de 100T, onde o resultado está entre 0 e 100%. A absorbância é definida como:

$$A = \log (I_0/I) = - \log T \text{ (Equação 2)}$$

Quando a luz não é absorvida $P = P_0$ e conseqüentemente $A = 0$. A absorbância também é conhecida como densidade óptica e é uma propriedade chave para a técnica, pois ela é proporcional a concentração (c) da amostra. Pela lei de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon \times b \times c \text{ (Equação 3)}$$

A Absorbância (A) é uma grandeza adimensional, enquanto a concentração é geralmente obtida em mol por litro (mol L^{-1}), mas por se tratar de concentração pode ter unidades em microgramas por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$). O caminho óptico (b) leva a unidade de centímetros (cm) e o epsilon (ϵ) é conhecido como o coeficiente de absortividade molar e é expresso em ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) e representa a quantidade de luz absorvida por uma molécula específica em um comprimento de onda específico.

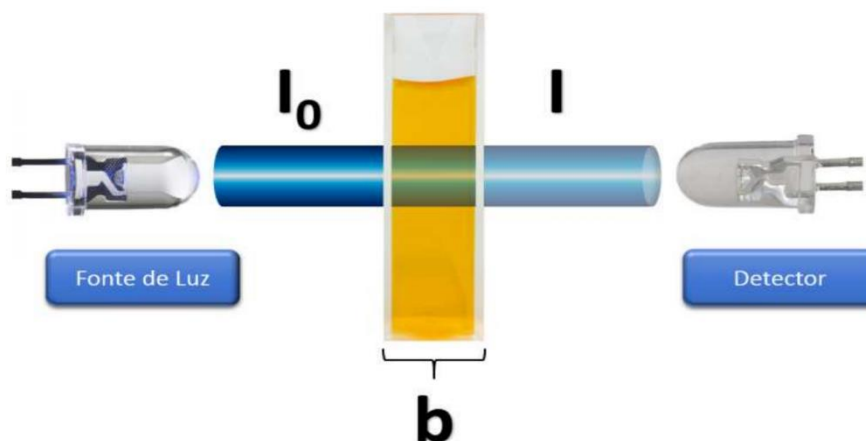


Figura 13. Esquema no qual a Lei de Lambert-Beer pode ser aplicado. Fonte de luz (LED) emitindo radiação emergente (I_0); Cubeta com solução absorvente de caminho óptico (b); Feixe de luz de radiação (I); Detector de radiação (fototransistor).

Fonte: CROUCH, S.R.; HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A. **Princípios de análise instrumental**, 6ª Ed., Porto Alegre, Bookman, 2009.

1.7.2 Instrumentação para realizar análise por absorção molar UV-Vis.

Os instrumentos utilizados para realizar análises quantitativas pela técnica de absorção molar UV-Vis geralmente são classificados pelo tipo de seletor de radiação, que pode ser um fotômetro, no qual um filtro óptico é utilizado para restringir o intervalo de radiação de trabalho ou um espectrofotômetro que utiliza um monocromador ou uma rede de difração para limitar a faixa de radiação. O fotômetro é um instrumento simplificado em comparação ao espectrofotômetro pois não gera um espectro de absorção e emissão para a amostra analisada, além da possibilidade de interferência de absorções que ocorrem na região do ultravioleta, enquanto o espectrofotômetro gera os espectros desejados na região do UV-Vis e impede as interferências das possíveis absorções na região do ultravioleta. A utilização de dispositivos opto-eletrônicos, como fotodiodos e LEDs, possibilitam a construção de inúmeros tipos de arranjos para detecção de propriedades ópticas como transmitância, absorção, fluorescência e fosforescência de amostras líquidas contendo diferentes tipos de analito.¹⁰³⁻¹⁰⁵ Ao avaliar essas propriedades óticas é possível obter os valores de concentração desses analitos utilizando a lei de Lambert-Beer, e o fotômetro se apresenta como uma ferramenta viável para determinações analíticas devido as suas vantagens de baixo custo de aquisição e manutenção, simplicidade de operação (não

necessitando de um operador capacitado), multifuncionalidade, potencial para miniaturização e longa vida útil.⁹⁶⁻⁹⁷ O valor monetário do espectrofotômetro R\$ 97.500,00 (noventa e sete mil e quinhentos reais) sendo mais elevado em relação ao do fotômetro que é de R\$250,00 (duzentos e cinquenta reais).^{92, 93} Porém é válido ressaltar a diferença entre as técnicas, o espectrofotômetro permite análises utilizando um amplo intervalo de radiação eletromagnética desde comprimentos de onda no UV-vis até ultravioleta, o equipamento é mais robusto e consolidado, contém uma maior resolução permitindo a análise de bandas mais estreitas e de picos de absorção. O fotômetro geralmente é utilizado para aplicações específicas e tem um intervalo maior de absorção da radiação.

Como fotômetro também pode realizar uma leitura da amostra, ao se pensar do ponto de vista econômico, e do objetivo de aplicá-lo à uma finalidade específica, como a análise e monitoramento de apenas uma substância, ele se torna mais vantajoso em relação ao espectrofotômetro. Sendo assim, os componentes necessários para a construção de um fotômetro geralmente são:

- Fonte de radiação;
- Filtro de Absorção ou interferência;
- Recipiente para a amostra;
- Detector de radiação;
- Processador de sinal.

A aplicação de fotômetros e espectrofotômetros para medidas quantitativas na região do UV-Vis já são técnicas consolidadas e amplamente aplicadas.^{94,95}

1.7.3 *Light Emitting Diode (LED)*

Sendo a fonte de radiação um dos componentes do fotômetro, um Diodo de Emissão de Luz (LED) demonstrou ser uma alternativa economicamente e experimentalmente viável para ser utilizado em fotômetros devido a: eliminação do uso de filtro de absorção, baixa voltagem de operação (não apresentando riscos para o operador), e um circuito de processamento e armazenagem do sinal menos complexo, robustez mecânica, temperatura, potência, portabilidade e de baixo custo.^{96,97}

O primeiro LED foi construído com material semicondutor o arseneto de gálio (GaAs), e sua emissão era na região de 840 nm. Posteriormente foram confeccionados LEDs com outros materiais semicondutores, com diferentes níveis de dopagem que resultaram na emissão de outros comprimentos de onda, como o fosfeto e arseneto de Gálio (Ga(As_{1-x}P_x)) que tem emissão na região de 840 nm.^{98, 99} O nitreto de gálio (GaN) é responsável pela emissão da radiação correspondente a coloração verde, enquanto o carbeto de silício com o nitreto de gálio

emitem na região da cor azul e o vermelho é devido a dopagem do arseneto de gálio com alumínio (AlGaAs).^{100,101,102}

A intensidade de luz emitida por um LED tem alta estabilidade e gera baixos valores de desvio padrão na ordem de 10^{-7} , além de na região do visível ter larguras de banda que podem ser menores que a dos filtros ópticos que geralmente são de 30 a 10 nm, podendo assim ser utilizado como uma fonte de radiação que não necessita de filtro ou de um monocromador.⁹⁶

Uma das aplicações utilizando LEDs foi a construção de um fotômetro para uso didático, com a finalidade de identificar ortofosfato total em águas como contextualização da química ambiental na matéria de instrumentação analítica. Com a utilização de um LED amarelo, um LDR (Fotoresistor) e um multímetro foi possível quantificar o ortofosfato em um intervalo de 8 a 48 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com um $R^2 > 0,99$ utilizando o método do azul de molibdênio.¹⁰³

1.7.4 Arduino

Em 2005 foi criado na Itália o Arduino, uma plataforma de prototipagem eletrônica baseada em hardware e software open-source, que permite o desenvolvimento de projetos de eletrônica interativos de maneira acessível e simplificada. O sistema consiste em uma placa com um micro controlador e uma série de pinos que permitem a conexão com outros componentes eletrônicos como sensores e displays, além de uma linguagem de programação própria. O Arduino é amplamente utilizado em projetos de robótica, automação, prototipagem rápida, arte e design interativo entre outras áreas.¹⁰⁴

A placa eletrônica do Arduino possui várias entradas e saídas analógicas e digitais, e uma interface serial via USB para comunicação com o computador. Seu micro controlador é da família AVR, com arquitetura Harvard e tecnologia RISC, permitindo milhares de gravações e regravações em sua memória de programa. Existem três modelos principais de Arduino são:^{105,106}

- a) Pequeno porte: Nano
- b) Médio porte: Duemilanove, UNO.
- c) Grande porte: Mega1280, Mega 2560.

1.7.4.1 Programação de operação Arduino

Para programar projetos no Arduino, é essencial o uso de um ambiente integrado ao hardware, conhecido como IDE (*Integrated Development Environment*), que permite a geração de códigos para serem transferidos para a placa eletrônica.¹⁰⁷ O próprio fabricante do Arduino disponibiliza a ferramenta IDE, que pode ser baixada em sua página oficial (<http://www.arduino.cc/>). Além disso, é necessário instalar os drivers da placa para que a mesma

funcione corretamente. A Interface IDE, construída em linguagem de programação Java, é compatível com diversos sistemas operacionais e possui compilação de dados em C++ auxiliada por bibliotecas.¹⁰⁸ A compilação é um processo em que um programa de computador transforma o código fonte escrito em uma linguagem de programação em um arquivo executável que pode ser entendido pelo computador. Para iniciantes em programação de micro controladores, o IDE é um ambiente amigável e fácil de usar. A Figura 14 mostra a interface do ambiente de desenvolvimento.

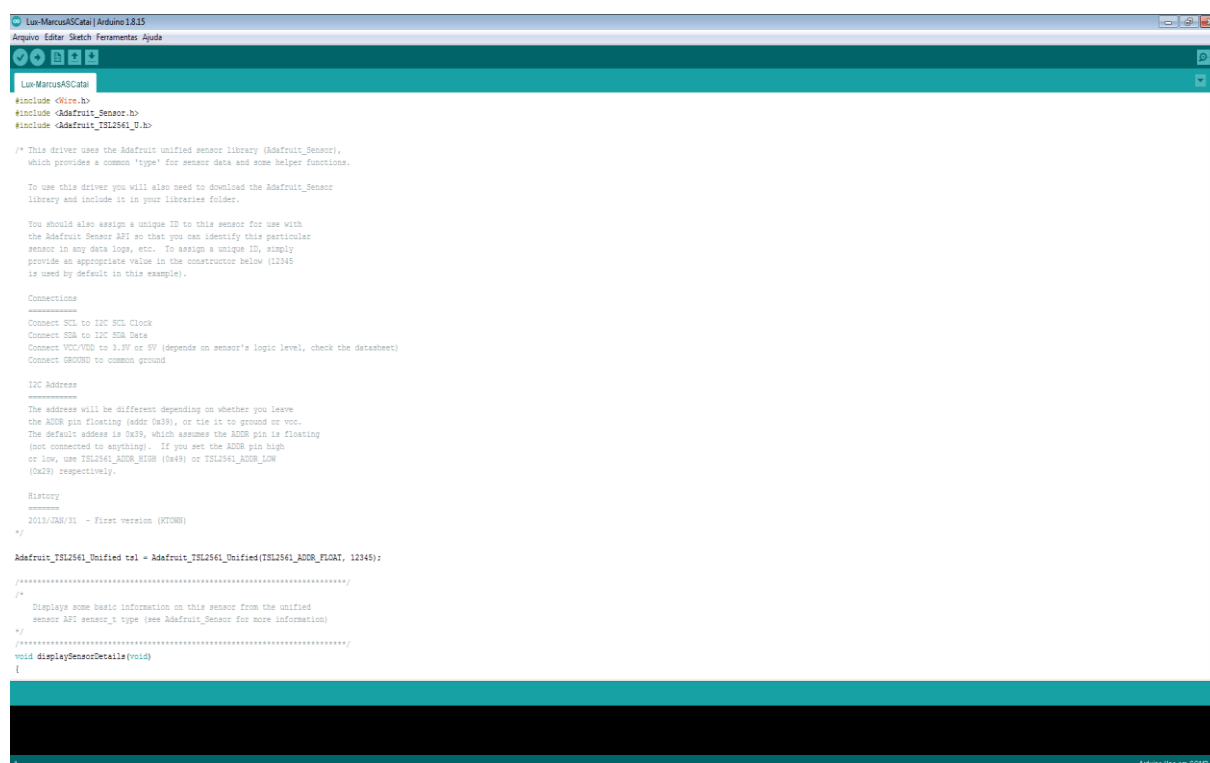


Figura 14. Ambiente IDE Arduino
Fonte: Software: Arduino

A ferramenta IDE tem como objetivo facilitar o processo de desenvolvimento de software, oferecendo recursos e ferramentas que apoiam o programador. Essa ferramenta utiliza a técnica RAD (*Rapid Application Development*), permitindo a geração de códigos com maior rapidez e facilidade.¹⁰⁹ Ela consiste em um conjunto de ferramentas que auxiliam o desenvolvimento de aplicações, incluindo editor de programas, compilador, *linker*, *loader* e depurador. Cada componente possui funções bem definidas:¹¹⁰

- a) Editor de Programas: Ferramenta de edição textual com finalidade de facilitar o processo de edição de linguagem de programação;
- b) Compilador: Traduz o código fonte para linguagem computacional;
- c) *Linker* ou *Linkeditor*: Interligado ao código fonte, gera um programa executável;
- d) *Loader*: Carrega o programa gerado pelo *linker* na memória para execução do programa utilizando a CPU;

- e) Depurador: auxiliar de programação, identificando, verificando e corrigindo possíveis erros no código fonte.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos aplicar um método analítico para determinação de formaldeído presente no ar atmosférico com possibilidade de análise *in situ*, construir um equipamento de detecção de baixo custo e analisar a influência de COVs, ozônio, umidade e temperatura na formação de ozônio atmosférico. Para isso, alguns objetivos específicos foram necessários, tais como: aplicação um método de coleta e pré concentração de formaldeído gasoso; construção de um sistema de detecção portátil para determinação de formaldeído diretamente na solução coletora; acoplar o sistema de detecção portátil à um microcomputador portátil que possibilite a aquisição direta dos dados no campo. Com isto espera-se que os resultados sejam conhecidos muito próximo do tempo real e *in situ*; aplicar o método a alguns ambientes potencialmente poluídos por formaldeído e avaliar possíveis fontes.

3 PROPOSTA DE TRABALHO

A escolha deste tipo de amostra (formaldeído) justifica-se pela abrangência do problema em escala global e pelas condições de análises que requerem prontidão de resposta. O método mais utilizado atualmente é o indicado pela NIOSH 3500, utilizando como reagente o DNPH, que opera em um intervalo de aplicabilidade de 20 ppb a 4 ppm, porém entre suas desvantagens é válido notar a utilização de vários solventes, com diferentes níveis de periculosidade como ácido sulfúrico concentrado (extremamente corrosivo), o tempo de análise, que geralmente costuma ser de horas à dias devido a dependência da taxa de absorção de formaldeído no cartucho DNPH e ao tempo necessário para a extração e posterior análise da amostra. O método também apresenta a possibilidade de interferência, com outros compostos que tenham um grupo carbonila (como ácidos carboxílicos, cetonas ou outros aldeídos), interferência de coloração, devido a reações que gerem produtos de cor diferente do derivado de DNPH, interferência de solvente, ao realizar a extração do cartucho, alguns solventes podem interferir na reação entre o formaldeído e o DNPH, e a necessidade de equipamentos especiais, como bombas de amostragem, filtros, e cartuchos de adsorção que tem alto valor aquisitivo e são de difícil acesso. Entre os reagentes que foram explorados, avaliou-se reagentes que interagem com o formaldeído para produzir um composto colorimétrico. Um reagente colorimétrico é um composto químico que possui a propriedade de mudar de cor em resposta a mudanças em seu ambiente químico ou físico. Essas mudanças podem ser causadas por uma variedade de fatores, como pH, temperatura, presença de outros compostos químicos ou radiação. A mudança de cor é acompanhada por uma mudança na absorção de luz pelo composto, que pode ser detectada por espectrofotometria ou outros métodos ópticos. A escolha por realizar o estudo com o reagente MBTH (3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona monohidratado) é devido as suas vantagens, que são:

Seletividade: o método MBTH é altamente seletivo para detecção e quantificação de formaldeído devido as poucas interferências com outros compostos comuns na atmosfera.

Sensibilidade: Sendo também capaz de detectar concentrações de formaldeído na ordem de ppbv.

Rapidez: Devido a sua facilidade um tempo de análise em torno de 30 minutos pode ser realizado.

Baixo custo: Os reagentes utilizados são relativamente baratos, e ao se utilizar pequenos volumes essa vantagem se torna ainda mais relevante.

Estabilidade: A solução pode ser armazenada por longos períodos de tempo sem perda significativa de atividade.

Como interferente, outros aldeídos de baixa massa molecular também reagem com o MBTH, desta forma o resultado será melhor expresso em formaldeído equivalente. O método também pode ter como interferentes reações cruzadas entre o MBTH e outros compostos contendo grupo aldeído ou cetona. No entanto, como o formaldeído é o aldeído mais comum presente na atmosfera de ambientes indoors e outdoors pode-se considerar o resultado como principalmente formaldeído. A determinação analítica foi feita *in situ* com o uso de um fotômetro portátil. Com o intuito de desenvolver um método econômico e prático esse fotômetro foi montado no laboratório e utiliza um Led vermelho, um sensor de luz TSL-2561, um sistema Arduino e um notebook onde os dados são coletados e o sinal convertido em ppb. O procedimento minimiza a contaminação no transporte e diminui o custo de análise. Com o intuito de desenvolver um método econômico e prático.

Estabelecidas as condições de análise do formaldeído, o método foi utilizado em ambiente indoor e outdoor para avaliar concentrações e possíveis fontes de formaldeído.

Uma das propostas para o trabalho também era a utilização do método e do fotômetro para avaliar a influência de COVs, umidade, temperatura e ozônio na formação de formaldeído atmosférico.

Em suma o trabalho visa a construção de um fotômetro portátil para determinação de formaldeído em atmosferas de ambientes fechados e abertos, utilizando um micro-impinger contendo como reagente uma solução de MBTH.

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes utilizados na preparação da curva de calibração da mistura gasosa padrão de formaldeído

4.1.1 Solução de MBTH 0,05%

Seguindo a referência de *James P. Lodge; Métodos de Amostragem e Análise de Ar*, todos os reagentes foram preparados e estocados de acordo com o procedimento para determinação de formaldeído atmosférico pelo método de MBTH.¹¹¹ Dissolveu-se 0,5g de 3-Metil-2-Benzotiazolinona Hidrazona (MBTH) (*Aldrich*) em um litro de água destilada. Essa solução incolor e ligeiramente turva é estável por 15 dias se estocada em recipiente escuro e refrigerado. A concentração dessa solução é igual a $2,32 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, ou 0,05% de MBTH e foi utilizada para coleta e determinação de formaldeído. A solução de MBTH não foi preparada em outras concentrações, então sempre que a mesma for mencionada deve ser considerada também essa concentração.

4.1.2 Solução oxidante

Em um béquer foram adicionados 1,0 g de ácido sulfâmico (*Aldrich*) e 0,63 g de FeCl_3 (*Aldrich*), diluídos em 100 mL de água deionizada. Contendo ambos os reagentes, essa solução foi utilizada como oxidante, com concentrações molares de FeCl_3 de $3,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e de Ácido Sulfâmico de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.¹¹² A solução oxidante não foi preparada em outras concentrações, então sempre que a mesma for mencionada deve ser considerada também as concentrações de FeCl_3 ($3,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e Ácido Sulfâmico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

4.1.3 Solução padrão de formaldeído (Solução "A" 1 mg mL^{-1})

Foram diluídos 2,70 mL de uma solução padrão de formaldeído 37% (*Synth*) em um litro de água destilada. Essa solução é estável por 3 meses, se estocada entre 16 e 35°C.

4.1.4 Solução padrão de formaldeído (Solução "B" $10 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$)

Dilui-se 1,00 mL da solução padrão de "A" em 100 mL de solução MBTH 0,05%. Esta solução foi preparada diariamente.

4.2 Reação

A reação do formaldeído (CH_2O) com MBTH e posteriormente com a solução oxidante ($\text{FeCl}_3/\text{Ác. Sulfâmico}$), produz uma solução de coloração azulada devido a formação do cátion, Figura 15. O mecanismo de reação entre os reagentes segue as seguintes etapas: reação do formaldeído com MBTH (A), para formar a azina (B); a oxidação de (A) pela adição de solução oxidante $\text{FeCl}_3/\text{Ác. Sulfâmico}$ a um cátion reativo (C); e formação do cátion de absorção máxima em 628nm (D) a partir da reação entre (B) e (C) na presença de FeCl_3 .¹⁰⁰ Quantifica-se a absorbância do cátion (D) no comprimento de 628 nm utilizando o espectrofotômetro *UV-1800*, *Shimadzu*, Japão.

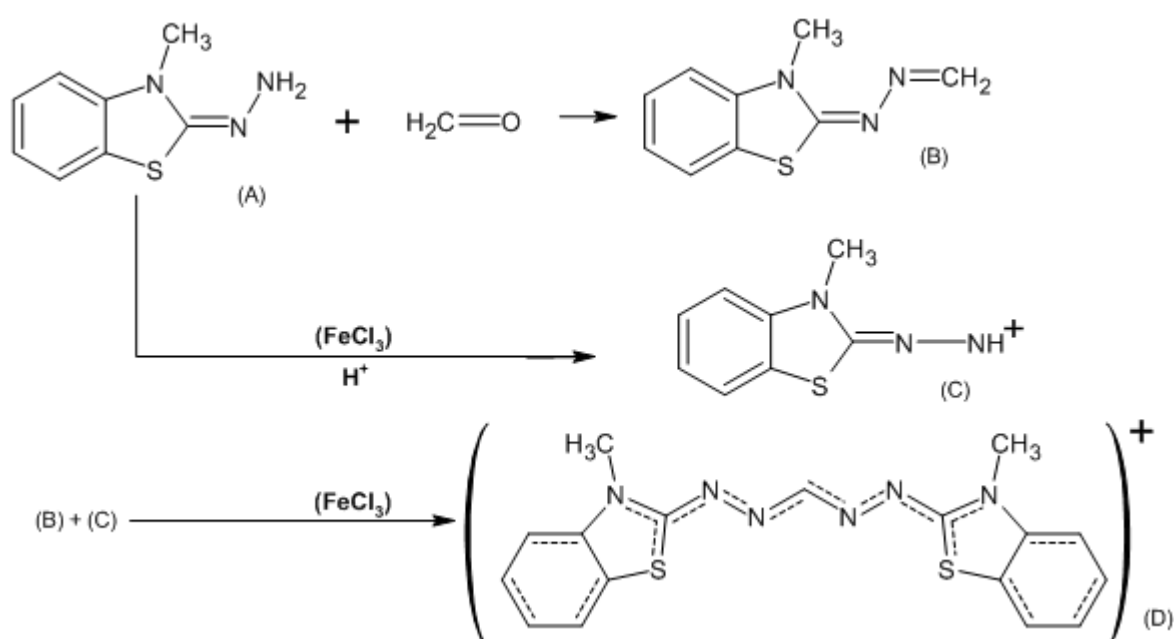


Figura 15. Reação de formação do cátion azul a partir da reação de MBTH com formaldeído e da reação da oxidação do MBTH que é realizada através do cloreto de ferro (III) e ácido sulfâmico.

Fonte: Elaborada pelo autor, software: ChemSketch.

4.3 Curva de calibração de solução líquida de formaldeído.

Foram pipetados: 0, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 mL da solução de formaldeído padrão "B", descrito na **seção 4.1.4**, em balões volumétricos de 100 mL e diluídos em solução MBTH 0,05%. Essas soluções contêm respectivamente 0, 0.05, 0,1, 0.3, 0.5, 0.7 $\mu\text{g CH}_2\text{O mL}^{-1}$. As soluções após diluição foram mantidas em repouso por uma hora, então foram transferidos 10,00 mL de cada solução para um tubo de ensaio e 2,00 mL de solução oxidante $\text{FeCl}_3/\text{Ác. Sulfâmico}$ foram adicionados. Após 12 minutos, foram retirados 5 mL da solução resultante e transferidos para uma cubeta de plástico. Na sequência foi realizada a leitura da absorbância no espectrofotômetro (*UV-1800*, *Shimadzu*, Japão). A partir dos valores obtidos de absorbância foi

possível construir uma curva de calibração, com a finalidade de avaliar as concentrações de formaldeído em $\mu\text{g mL}^{-1}$.

4.4 Construção do fotômetro

Um esquema simplificado do fotômetro é representado pela Figura 16. No método foi utilizada a luz monocromática emitida por um LED vermelho de faixa de emissão de luz de 630 a 660 nm, como fonte de luz de energia irradiante (P_0), enquanto o 1 mL da solução de MBTH 0,05% dentro da microcubeta (de caminho óptico (b) de 1 cm) absorveu a radiação no comprimento de onda de 628 nm e a energia radiante (P) resultante é absorvida pelo sensor TSL-2561, que realizou a conversão do sinal de luz em um sinal elétrico que foi expresso na tela do notebook.

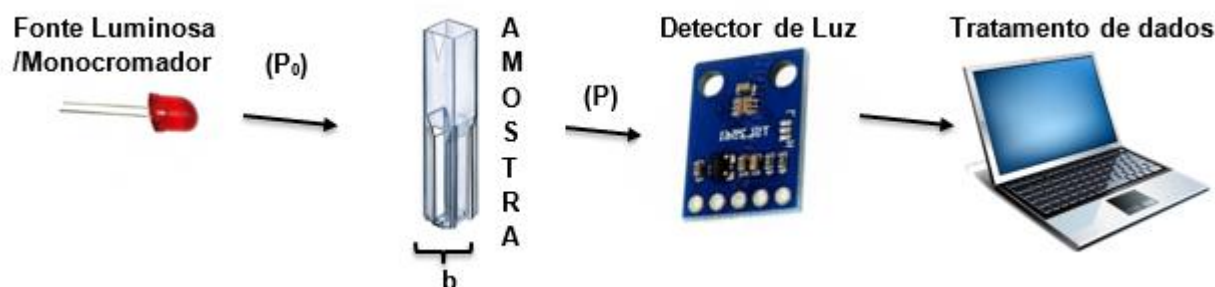


Figura 16. Diagrama esquemático do sistema utilizado. Fotômetro de feixe simples onde (P_0) é a energia radiante que atinge a amostra de caminho óptico (b). (P) é a energia radiante emitida pela amostra que chega até o detector que envia o sinal para o computador.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A concentração de formaldeído é obtida seguindo a lei de Lambert-Beer que correlaciona a Absorbância com o caminho óptico e a concentração da amostra. É possível transformar o sinal de Lux (expresso ao se utilizar o sensor TSL-2561) em Absorbância por meio de uma operação logarítmica, onde:

$$\text{Abs} = -\log (\text{Lux amostra} / \text{Lux branco}) \text{ (Equação 4)}$$

4.5.1 Escolha do LED

Como o corante analisado emite radiação em um intervalo do espectro eletromagnético que corresponde a cor azul no UV-Vis, foram estudados dois LEDs de cores diferentes, um vermelho com emissão de 630 a 660 nm e absorbância máxima em 632 nm e um amarelo com emissão de 590 a 620 nm e absorbância máxima em 595 nm para avaliação de qual apresentaria o maior sinal e a linearidade (R^2) mais próxima de 1. Para se chegar à conclusão de qual LED apresentaria a melhor linearidade, foi construída uma nova curva de calibração,

repetindo o método descrito na **seção 4.3**. Porém ao invés de se realizar a medida no espectrofotômetro, foram realizadas medidas no fotômetro construído, variando-se o LED.

4.5 Estudo Cinético

Com a finalidade de ser obtida a concentração de formaldeído do ambiente, é necessário que todo corante possível já tenha sido formado e há a necessidade de se conhecer qual o tempo mínimo de espera para ser realizada a leitura do sinal que deve estar estabilizado, indicando assim o fim da reação de formação do corante. Devido a esse motivo, o seguinte estudo foi realizado. Foram adicionados 10 μL de solução de formaldeído ($10 \mu\text{g mL}^{-1}$) em 500 μL de solução MBTH, um tempo inicial de 12 minutos foi esperado para o MBTH e o formaldeído reagirem formando a azina, e em seguida foram adicionados 120 μL de solução oxidante. A adição da solução oxidante na amostra foi realizada com a microcubeta posicionada dentro do fotômetro que construído, para que a leitura do sinal de luminosidade transmitido pela solução fosse realizada nos instantes iniciais da reação.

4.6 Construção do tubo de permeação

Para a construção da fonte de formaldeído padrão, o mesmo método utilizado por *PEREIRA, E.A.*¹¹³ Foi escolhido um tubo de permeação no qual foi utilizado um tubo de vidro com o formato de ampola (diâmetro 9,0 mm e altura 4,0 cm) com uma saída estreita (diâmetro externo 7,0 mm e comprimento 4,0 cm). Com o auxílio de uma seringa, foram inseridos 5 mL de uma solução de formaldeído 37%. Foi conectado ao tubo de vidro, um tubo de Teflon ($\varnothing$ interno de 7 mm, espessura de 1 mm e comprimento de 5,2 cm). Este tubo foi selado com um tarugo de plástico obtido com o uso de um LED inutilizado (diâmetro 5,0 mm) recoberto por um filme de teflon Figura 17. O tubo de permeação foi inserido no interior de uma câmara de vidro conectada a um fluxo de ar limpo.



Figura 17. Tubo de permeação padrão de formaldeído.
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.7 Geração de atmosfera padrão.

A Figura 18 elucida como foi montado o sistema para a produção de solução gasosa de formaldeído de concentração conhecida.

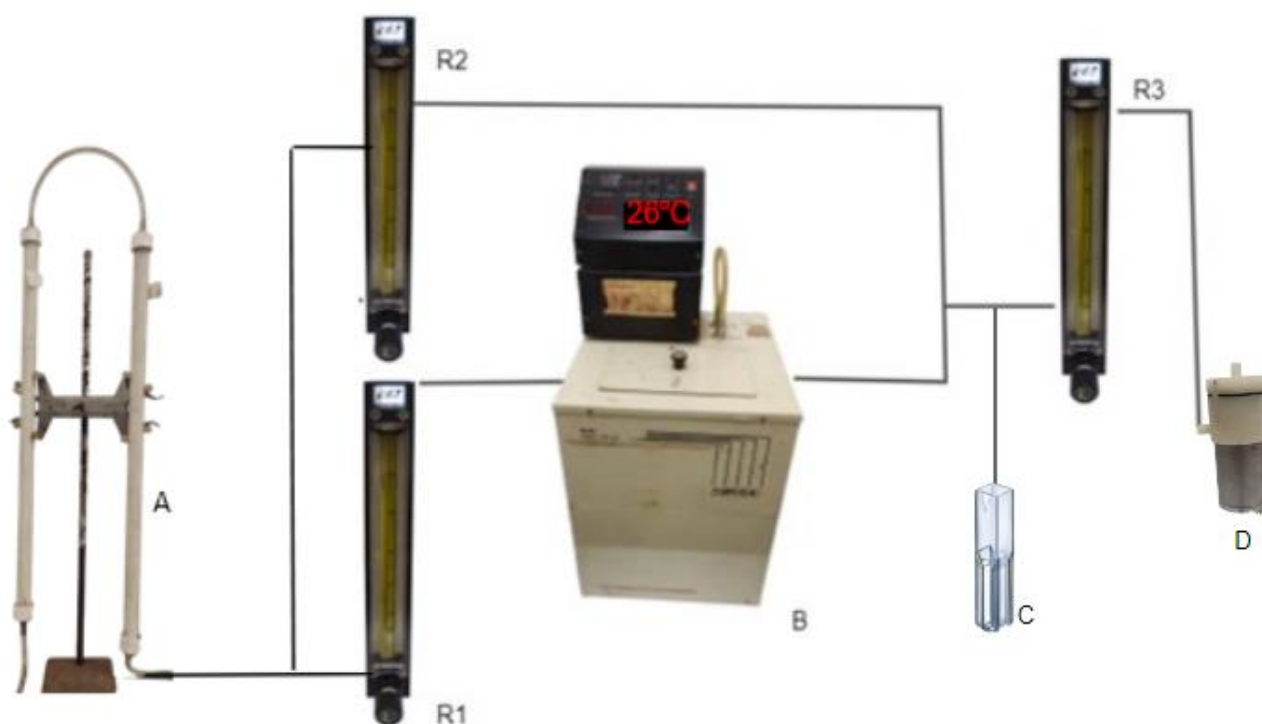


Figura 18. Sistema de geração de atmosfera padrão de formaldeído. (A) Colunas de filtração, (B) Banho Térmico a 26°C, (C) Microcubeta, (D) Bomba de ar, (R1/R2/R3) Rotômetros.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A vazão de ar proveniente da linha de ar comprido do laboratório foi conectada nas colunas de filtração do ar atmosférico (A), por um tubo de teflon. As colunas (A) continha em seu interior, solução sulfocrômica adsorvida em sílica gel, carvão ativado, sílica gel e peneira molecular. O ar limpo ao sair das colunas se dividia por dois caminhos que eram conectados cada um a uma Válvula de Fluxo/Rotâmetro (*Cole Parmer*) (R1e R2). O Rotâmetro (R1) de intervalo de trabalho de 20-200 mL min⁻¹, teve a vazão ajustada em 200 mL min⁻¹ e era conectado a uma vidraria contendo em seu interior o tubo de permeação com liberação de formaldeído dentro de um banho térmico (B) a 26°C. A função do Rotâmetro 2 (R2) de operação entre 100-800mL min⁻¹ era de diluir a mistura gasosa padrão, obtida por R1, em diferentes volumes de ar para construção da curva de calibração. Essa diluição era medida pela soma das vazões obtidas em R1 e R2. Então R1 e R2 eram conectados por tubos de teflon a um Rotâmetro 3 (R3) de operação entre 0,04 a 0,1 L min⁻¹. A função de R3 era de descartar o excesso de volume gás padrão de volta para a atmosfera, com o auxílio de uma bomba

aspiradora (D) com potência de 3,6 Watts, conectada à rede elétrica. Sendo assim o volume que não era descartado por R3 era a fração do gás padrão desejada, então borbulhada na solução de MBTH 0,05% contida na micro-cubeta (C). A vazão controlada por R3 e que foi borbulhada na solução de MBTH 0,05%, foi objeto de estudo assim como o volume de solução coletora de MBTH 0,05% utilizado, ambos se encontram na sequência desse trabalho na **seção 4.10** e na **seção 4.10**.

4.8 Avaliação da taxa de permeação

O sistema mostrado na Figura 18 foi utilizado para geração da atmosfera padrão de formaldeído. O tubo de permeação, Figura 17, permaneceu ambientado dentro da câmara de permeação no banho termostático a 26°C sob um fluxo constante de ar de 200 mL min⁻¹, por um período de 24 horas. A finalidade do procedimento era de garantir um estado estacionário, visando uma emissão constante de formaldeído do tubo. Para determinar a quantidade de formaldeído gerado, foi utilizado esse fluxo de ar limpo de 200 mL min⁻¹ passando continuamente pela câmara de vidro contendo o tubo de permeação. Em um *impinger* com 25 mL de solução MBTH 0,05%, foi coletado o padrão gasoso por um período de 30 minutos. Após o período mencionado, a solução permaneceu em repouso por 1 hora e na sequência foi retirado 1 mL dessa solução e foram adicionados 240 µL de solução oxidante de FeCl₃(3,8x10⁻³ mol L⁻¹) /Ácido Sulfâmico (0,1 mol L⁻¹) e após 12 minutos foi realizada a leitura da absorbância no espectrofotômetro. Esse experimento foi realizado em triplicata.

4.9 Diluição do padrão gasoso de formaldeído.

Com esse sistema de produção de gás padrão era possível gerar diluições do padrão que eram obtidas a partir da soma da vazão de R1 (200 mL min⁻¹) que passava pelo tubo de permeação de emissão igual a 27 ± 2 ngCH₂O min⁻¹ e pela variação de R2. Na vazão de 200 mL min⁻¹ foi verificada uma concentração de 110 ppbv de formaldeído de acordo com os resultados da **seção 5.5**. A variação de vazão de R2 estava no intervalo de 0 mL - 500 mL. Mantendo-se vazões com uma diferença de 100 mL de um padrão para o outro, foi possível gerar diluições do padrão gasoso de formaldeído de 700 – 200 mL min⁻¹, totalizando então 6 concentrações diferentes. Com uma diluição de 700 mL min⁻¹ obtida a partir de R1 = 200 mL min⁻¹ e R2= 500 mL min⁻¹ foi possível padronizar a menor concentração obtida, de 31 ppbv. O valor da concentração foi obtido a partir da Equação 5, onde:

$$C_A \times V_A = C_B \times V_B \text{ (Equação 5)}$$

Na qual, C_A corresponde a concentração inicial, no caso 110 ppbv que estão contidos na vazão de 200 mL min⁻¹. O volume inicial (V_A), no caso 200 mL, foi o volume amostrado durante o período de 1 minuto. Enquanto o volume final (V_B) é a diluição obtida pela soma das vazões em

R1 e R2, no caso 700 mL que foram gerados também no período de 1 minuto. Enquanto C_B é a concentração (em ppbv) que desejava-se encontrar. Logo, substituindo os valores na equação desejada é possível determinar que C_B corresponde a concentração de 31 ppb. Utilizando esses cálculos foi construída uma tabela informando quais foram as diluições utilizadas, obtidas a partir de R1 e R2, e sua concentração resultante.

Vazão R1 (20-200 mL min ⁻¹)	Vazão R2 (100-800 mL min ⁻¹)	Diluição (mL min ⁻¹)	ppbv CH ₂ O
200	500	700	31
200	400	600	37
200	300	500	44
200	200	400	55
200	100	300	73
200	0	200	110

Tabela 2. Diluições realizadas para gerar diferentes concentrações de formaldeído para construção da curva analítica

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.10 Vazão de amostragem

Uma vazão de ar dentro de um líquido exerce uma pressão sobre ele, se essa pressão for positiva, o ar é empurrado contra a solução, formando uma bolha, se essa pressão for negativa o líquido então será aspirado. Como uma pressão for positiva empurra o ar contra a solução, ao ser gerada a bolha, ocorre um deslocamento do líquido para que ela percorra um caminho até a superfície. Cada bolha tem uma concentração de formaldeído resultante da quantidade de formaldeído contida em seu volume. Quanto maior a vazão de gás em um fluido líquido, maior é o número de bolhas. Se vazão for muito elevada a pressão será muito forte e terá força para se criar um forte borbulhamento do ar abrindo caminho no interior do meio líquido, fazendo com que cada bolha diminua seu tempo de vida no interior da solução. O menor contato entre a solução absorvente e a bolha de ar contendo o formaldeído poderá diminuir a eficiência da reação entre o MBTH e o formaldeído. Como resultado haverá menor formação de corante quando comparado com vazões menores, mas de mesma concentração. Sendo assim a vazão não pode nem ser tão baixa a ponto de não ter pressão suficiente para gerar a bolha e nem tão alta a ponto de minimizar o contato entre o ar contendo formaldeído e a solução contendo MBTH. A vazão ótima é aquela na qual pode-se obter o sinal mais intenso (porém sem saturação) no menor tempo, resultado do maior contato possível entre as moléculas de MBTH presentes no líquido com as moléculas de formaldeído contidas no ar.

No sistema para geração da atmosfera padrão de formaldeído, Figura 18, a vazão do gás de amostragem que chegava até solução contida na microcubeta (C) podia ser calculada pela subtração da vazão de R3 do valor obtido pela soma das vazões de R1 e R2. Os rotâmetros são instrumentos secundários de medida, e para ter uma maior confiança dos resultados de vazão foi utilizado um gerador de bolha Gilian Gilibrator 2 Calibration (System Standard Kits – *Sensidyn*), conhecido como “Bolhômetro” devido ao fato da vazão ser medida por uma bolha de sabão que percorre um tubo de volume conhecido. Este instrumento deve ser utilizado como uma medida padrão primário no qual os rotâmetros podem ser calibrados. O instrumento afere a vazão utilizando um filme de sabão que percorre um tubo de dimensões conhecidas, e o tempo é medido por dois sensores, quando o filme de sabão passa por uma marca inicial (primeiro sensor) e posteriormente pela marca final (segundo sensor). O valor da vazão é registrado e mostrado no visor. Antes do início do borbulhamento de cada ponto da curva, a vazão que chegaria na microcubeta era verificada no “Bolhômetro”, Figura 19.

Os estudos para conhecer qual seria a melhor vazão de amostragem foram realizados variando no R3, Figura 18, a vazão que chegava na microcubeta. Foi mantida constante a concentração de formaldeído em 31 ppbv e o tempo de amostragem mantido em 30 minutos. O volume da solução de MBTH 0,05% utilizado como solução coletora foi de 500 μL . As vazões de amostragem estudadas foram de 25, 50, 75, 100, 125 e 150 mL min^{-1} , conferidas no gerador de bolha. Na sequência das amostragens, esperava-se 12 minutos para reação inicial entre o MBTH e o formaldeído fossem completadas e posteriormente eram adicionados mais 120 μL de solução oxidante $\text{FeCl}_3/\text{Ác. Sulfâmico}$. Aguarda-se 5 minutos de espera antes de se realizar as leituras no fotômetro.



Figura 19. Gerador de bolha Gilian Gilibrator 2 Calibration System Standard Kits – Sensidyn – utilizado como medidor de vazão padronizado.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.11 Volume das soluções coletoras usadas na amostragem

Uma das maneiras de se otimizar o método e também reduzir a produção de resíduos é estudar o volume de reagentes utilizados. Sendo assim diferentes volumes de soluções de coleta do analito foram estudados.

Utilizando a solução de MBTH 0,05%, com volumes diferentes significa que a quantidade de reagente disponível para reagir com o formaldeído pode afetar o sinal detectado pelo instrumento. Um volume de reagente grande em relação ao formaldeído, pode gerar um sinal menor porque o produto da reação vai diluir no grande volume de solução. Tal afirmação nada mais é que a aplicação da Equação 6, que aponta que quanto maior o volume, menor será a concentração.

$$C_A = \text{Massa/Volume (Equação 6)}$$

Segundo a lei de Lambert-Beer (Equação 3), a concentração é proporcional a absorvância, por isso é interessante obter amostras não muito diluídas, ou seja, utilizar pequenos volumes de reagente para que a concentração e a absorvância sejam maiores. Deve-se atentar ao fato que a quantidade de reagente não deve ser pequena a ponto de todo reagente ser consumido na etapa de amostragem. Com isto pode ocorrer a saturação da solução não existindo mais moléculas de MBTH disponíveis para reagir. Portanto, é importante encontrar uma estimativa de volume de solução para garantir o melhor sinal detectável. É preciso avaliar as concentrações utilizadas tanto de MBTH, quanto da solução oxidante $\text{FeCl}_3/\text{Ác. Sulfâmico}$. É

valido mencionar que na literatura já foram realizados testes variando as concentrações desses reagentes e os resultados obtidos não foram satisfatórios, já que ao dobrar a concentração de MBTH ocorre uma mudança muito pequena na intensidade de coloração e o branco se tornou mais escuro, com um azul pálido, enquanto aumentar a concentração de cloreto de ferro (III) resulta em um branco de coloração esverdeada e a solução verde-azulada.¹¹²

Para encontrar o volume ideal, que é a busca entre muito e pouco volume, os experimentos foram realizados com ar atmosférico com concentração de formaldeído de 31 ppbv e com vazão de 50 mL min⁻¹ por um tempo de amostragem de 15 minutos. Os volumes avaliados foram de 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 mL de solução MBTH 0,05%. Sequencialmente ao borbulhamento da solução gasosa de formaldeído, esperava-se 12 minutos para reação inicial entre o MBTH e o formaldeído. Posteriormente eram adicionados mais 120 µL de solução oxidante FeCl₃/Ác.Sulfâmico e mais 5 minutos de espera eram aguardados antes de se realizar as leituras no fotômetro. Para observar se havia evaporação da solução reagente, foram feitas marcações nas microcubeta na região do menisco.

4.12 Comportamento do tempo de amostragem

O tempo de amostragem é um fator determinante ao se optar entre um método ou outro para se realizar uma análise. Ele pode ser tão importante quanto a disponibilidade de equipamentos, reagentes e pessoal qualificado para a realização do método. Portanto, ao escolher um método, é importante levar em consideração o tempo de amostragem disponível para a realização da análise e a urgência dos resultados, bem como a qualidade e confiabilidade dos resultados que serão obtidos. Para avaliar o efeito do tempo de amostragem foi buscado construir um gráfico de Absorbância da reação em função do tempo. Ao denominar um primeiro período de tempo de borbulhamento como “x” a ele corresponderá a um sinal de absorbância específico. Ele deverá apresentar para um período de tempo três vezes maior de amostragem um sinal de absorbância três vezes maior do que o observado no primeiro período x. Para os experimentos foi escolhida uma concentração de formaldeído de 110 ppbv, devido a necessidade de fixação de um valor de concentração e devido as limitações instrumentais que permitiram a geração dessas concentrações, com vazão de 50 mL min⁻¹, coletada em 500 µL de solução MBTH 0,05%. Após o tempo de borbulhamento de 10, 20, 30, 60, 120 minutos as soluções eram mantidas em repouso por 12 minutos, para que a cinética de reação entre MBTH e formaldeído se completasse, e adicionava-se 120µL de solução oxidante FeCl₃/Ác.Sulfâmico com esperados de mais 5 minutos e então era realizada a leitura no espectrofotômetro e no fotômetro.

4.13 Linearidade da curva de calibração

A linearidade de uma curva de calibração se refere à capacidade de uma reação produzir resposta analítica, de ser linear em um intervalo específico de concentração ou volume de reagente. Isso significa que a resposta analítica aumenta ou diminui de maneira proporcional à concentração ou quantidade do analito, sem desvios da linearidade. A linearidade é uma propriedade desejável em métodos analíticos, devido a alguns motivos, tais como:

Interpretação dos resultados: uma relação linear entre a resposta analítica e a concentração da amostra permite extrapolar e prever a resposta para outras concentrações dentro do intervalo linear. Isso é especialmente útil quando se lida com amostras de concentrações desconhecidas.

Comparação entre métodos: A linearidade permite uma comparação direta entre diferentes amostras ou entre diferentes técnicas analíticas. Quando métodos diferentes produzem respostas lineares, é possível comparar os resultados de forma mais direta.

Validade e confiabilidade do método: A linearidade é uma característica importante para validar um método analítico. A falta de linearidade pode indicar a presença de interferências ou não conformidade com as suposições do método. Portanto, a linearidade é frequentemente avaliada como parte da validação do método.

A equação geral de uma reta é definida pela Equação 7:

$$y = ax + b \text{ (Equação 7)}$$

Em um dos casos estudados nesse trabalho, uma curva de calibração de Absorbância por Concentração em $\mu\text{g mL}^{-1}$, apresentaria a seguinte forma “ $\text{Abs} = ax\text{Concentração} + b$ ”. Para avaliar a linearidade de uma curva de calibração, são utilizados diversos parâmetros, dentre os quais os mais comuns são:

Coeficiente de correlação (R^2): indica a força e a direção da relação linear entre a concentração do analito e a resposta do detector. Valores próximos a 1 indicam uma relação positiva forte e valores próximos a 0 indicam uma relação fraca ou ausente.

Intercepto (b): representa o valor da resposta do detector quando a concentração do analito é zero. Em uma curva de calibração ideal ($R^2=1$), o intercepto seria zero, indicando que não há resposta do detector na ausência do analito.

Coeficiente angular (a): representa a variação da resposta da absorbância em relação à variação da concentração do analito.

Desvio padrão residual (RSD): indica a dispersão dos pontos em relação à curva de calibração. Valores baixos indicam uma boa precisão do método.

Desvio percentual: indica o desvio entre o valor estimado pela curva de calibração e o valor real da amostra. Valores próximos a zero indicam uma boa exatidão do método.

4.14 Construção da curva de calibração para formaldeído gasoso.

Para a construção da curva de calibração, o branco foi preparado com 500µL de solução MBTH 0,05% e 120 µL da solução oxidante FeCl₃/Ác.Sulfâmico, sem o analito (CH₂O). Na sequência, utilizando o sistema da Figura 18, os padrões gasosos utilizados para construção da curva analítica foram obtidos a partir da soma das vazões do R1 (200 mL min⁻¹) que passava pelo tubo de permeação emitindo 27 ± 2 ngCH₂O min⁻¹ e pela variação da vazão do R2 em uma variação no intervalo de 0 mL - 500 mL. Foi buscado com uma diferença próxima de 100 mL min⁻¹ de um padrão para o outro, gerando diluições do padrão gasoso de formaldeído de 700 – 200 mL min⁻¹, totalizando então 6 pontos de diferentes concentrações. Na temperatura de 26°C e na faixa de diluição do padrão gasoso de 700 – 200 mL min⁻¹, esses padrões correspondem respectivamente a 31, 37, 44, 55, 73, 110 ppbv de formaldeído. A Tabela 2 pode auxiliar na compreensão de como as diluições foram realizadas para se gerar as concentrações mencionadas. Esses padrões foram borbulhados no volume de 500 µL da solução de MBTH 0,05%, a uma vazão de 50 mL min⁻¹. Foram construídas curvas de calibração com tempo de borbulhamento de 2, 5, 10, 20 e 30 minutos a fim de se observar o comportamento da linearidade dessas curvas para buscar o melhor tempo de amostragem, no qual seria possível identificar e quantificar a menor concentração de formaldeído possível.

Na sequência das amostragens, as soluções eram mantidas em repouso por 12 minutos para reação inicial entre o MBTH e o formaldeído se completasse. Posteriormente eram adicionados mais 120 µL de solução oxidante FeCl₃/Ác.Sulfâmico e mais 5 minutos de espera eram aguardados antes de se realizar as leituras no espectrofotômetro e o fotômetro. Os experimentos, resultaram em 5 curvas de calibração. Ao encontramos uma curva que foi próxima ao $R^2 = 0,99$ o experimento foi realizado em triplicata.

4.15 Limite de Quantificação (LOQ) e Limite de Detecção (LOD)

Após o método apresentar uma linearidade aceitável ($R^2 \sim 0,99$), o limite de quantificação (LOQ) e o limite de detecção (LOD) foram estimados. O LOD é o valor de concentração no qual é possível se determinar a menor quantidade possível de analito que pode ser identificada. Porém o mesmo não é válido à quantificação da sua concentração mínima. Para se obter o valor de LOD é necessário realizar a seguinte operação matemática:

$$\text{LOD} = (3 * \text{Valor do Desvio Padrão do Branco}) / \text{Coeficiente angular da reta (Equação 8)}$$

LOQ é uma medida na qual pode se afirmar a quantidade de analito que pode ser quantificada pelo método, e tal valor é obtido por meio de:

$$\text{LOQ} = (10 * \text{Valor do Desvio Padrão do Branco}) / \text{Coeficiente angular da reta (Equação 9)}$$

Com as duas equações da reta de ambos os métodos utilizados é possível obter-se um fator de correção para o fotômetro, ou seja, ao multiplicar o sinal obtido pelo fotômetro por esse coeficiente, é possível obter o mesmo valor que seria encontrado no espectrofotômetro.

4.16 Aplicações e Validação

Após estabelecido o método analítico, o mesmo foi utilizado em alguns ambientes fechados como laboratórios de pesquisa e uma sala do departamento, **seção 4.17**. A determinação de aldeído foi acompanhada por método de referência (espectrofotômetro), sugerido no manual de análise de ar: *Methods of Air Sampling and Analysis 3 ed, J. P. Lodge Jr editor*. Para validação, os estudos de especificidade e seletividade são referentes ao método utilizando o reagente MBTH, além da linearidade, intervalo de trabalho e intervalo linear de trabalho, sensibilidade (LOD/LOQ), reprodutibilidade e variação foram medidos nas seções estudadas acima e os resultados foram comparados com o método proposto e validados seguindo normas analíticas.

4.17 Construção do μ -impinger Bubbler

Um μ -impinger bubbler é um dispositivo utilizado na amostragem de compostos químicos presentes no ar atmosférico. Ele consiste em um recipiente contendo uma solução absorvente que é um composto reativo ao analito de interesse, que por sua vez estará contido em um aerossol (que contém partículas líquidas e/ou sólidas) ou em um gás, que então é borbulhado nessa solução. O dispositivo é chamado de "micro" impinger bubbler porque é pequeno o suficiente para ser usado em situações em que a amostragem de poluentes precisa ser feita em áreas confinadas ou em locais de difícil acesso.

O arranjo do borbulhador μ -impinger construído, Figura 20, para se realizar as medidas *in situ*, foi composto por: bomba aspiradora de ar, conectada a um Rotâmetro (Cole Parmer) de 0,4–100 mL min⁻¹ que teve a vazão ajustada em 50 mL min⁻¹, que por sua vez estava conectado por um tubo de teflon, que passava ao interior de um tubo falcon de 50 mL que estava fechado, por meio de um furo na tampa. Outro tubo de teflon de 10 cm e que também atravessava a tampa do tubo falcon por um furo, tinha uma parte de seu todo imerso em 500 μ L da solução de MBTH 0,05%, contida na microcubeta e aspirava o ar de fora do tubo falcon para o interior da solução, ocorrendo assim o borbulhamento. Os tubos de Teflon utilizados tinham dimensões de 2 mm de diâmetro interno, e 4 mm de diâmetro externo enquanto a microcubeta era de volume de 1,5 mL. Ao ligar a bomba, o fluxo de ar de 50 mL min⁻¹ era aspirado, e como o tubo estava fechado era criada uma pressão negativa que pelo outro tubo de teflon aspirava o ar atmosférico para dentro da solução de MBTH 0,05%, Figura 21. Após um período de amostragem de 30

minutos, o formaldeído presente no ar atmosférico havia sido absorvido pela solução de MBTH 0,05%. 12 minutos de repouso foram mantidos para completa formação da azina e então foram adicionados 120 μL de solução oxidante de $\text{FeCl}_3/\text{Ác. Sulfâmico}$. Na sequência foram realizadas as análises no espectrofotômetro e no fotômetro. Os resultados se encontram na **seção 5.10**.

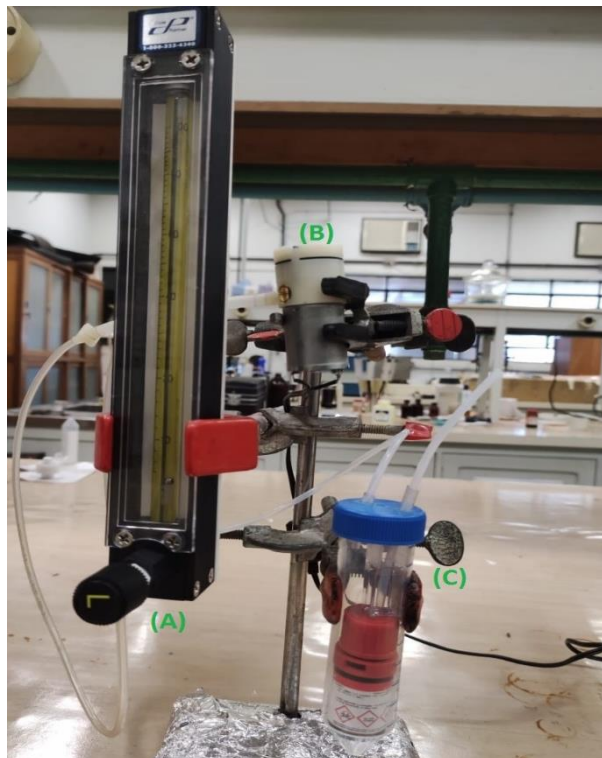


Figura 20. *μ-impinger Bubbler*. (A) Rotâmetro Cole Parmer 04 - 100 mL min⁻¹; (B) Bomba de ar 3,6 W, (C) Tubo Falcon contendo micro cubeta de 1,5 mL apoiada sobre suporte.
Fonte: Elaborada pelo autor.



Figura 21. Disposição dos tubos de teflon no interior do tubo falcon.
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.18 Determinação de CH_2O como produto da oxidação de álcool volátil em presença de concentração conhecida de O_3 .

4.19.1 Geração e quantificação do ozônio.

Como um dos objetivos da pesquisa é identificar possíveis fontes aldeídos o método proposto foi utilizado para realizar estudos sobre oxidação de etanol volátil em presença de concentrações conhecidas de Ozônio (O_3). O álcool (etanol) é um produto muito utilizado como agente de limpeza e desinfetante especialmente no período da pandemia do Covid. Como o ozônio é um poluente muito comum na atmosfera de ambientes fechados e abertos, ele pode oxidar o etanol vapor para produzir aldeídos.

Para se realizar os estudos de ozônio como fonte de formação de formaldeído, os experimentos foram conduzidos em uma sala de $38,08\text{ m}^3$ no intuito de simular uma situação real de ambiente indoor, com poucos móveis e objetos. Como a sala utilizada foi dentro do Departamento de Química Analítica da Unesp havia em cima da bancada uma impressora 3D, um cromatógrafo gasoso (GC) e um computador, todos permaneceram desligados durante as análises realizadas. Apesar de no mapa de risco constar que no ambiente são utilizados de solventes, reagentes, gases e vapores, durante o experimento todos estes compostos não estavam presentes no ambiente. Não haviam frascos de reagentes e solvente estocados no local (Figura 22).

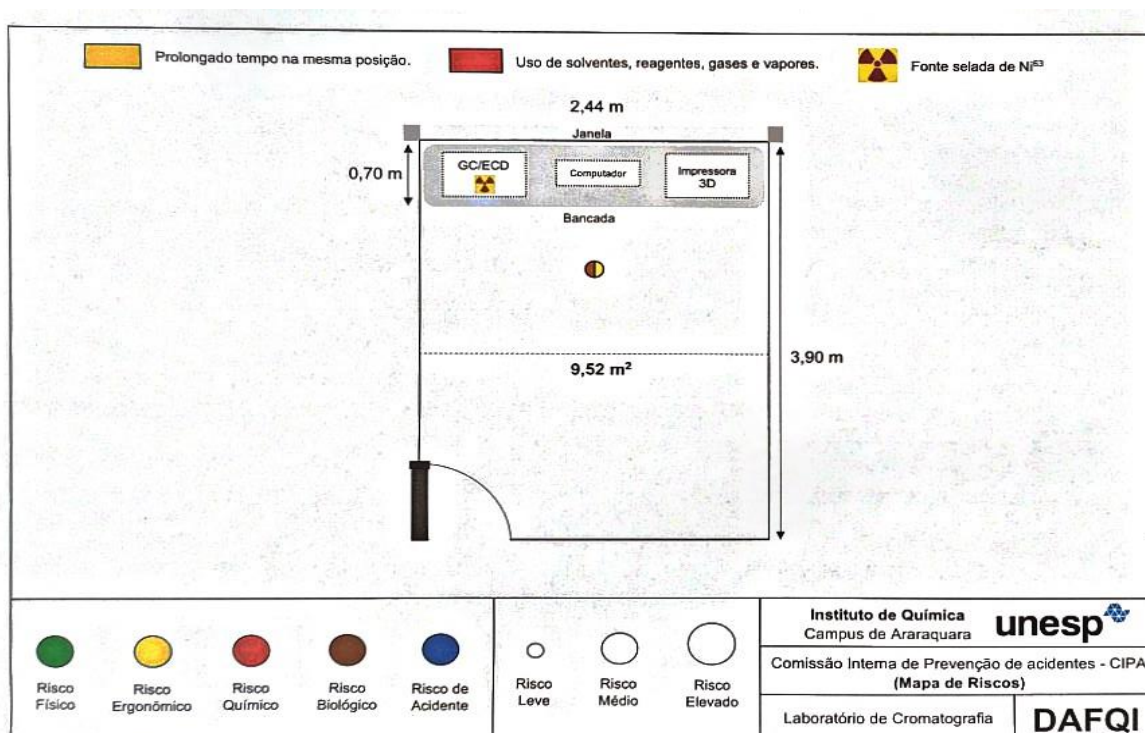


Figura 22. Mapa de riscos do Laboratório de Cromatografia utilizado para realizar as análises indoor.
Fonte: Comissão Interna de Prevenção de Acidentes - CIPA

Como fonte de ozônio foi utilizada uma lâmpada germicida de mercúrio que emite luz UV em 185 nm. A luz emitida nesta região do UV apresenta energia suficiente para se gerar ozônio ao interagir com o oxigênio do ar, Figura 22. Uma serpentina de quartzo (que permite a

passagem de raios ultravioleta) também foi colocada ao redor da lâmpada. Um volume de ar foi passado através da serpentina, aumentando a possibilidade de geração de moléculas de O_3 . Para que o ar adentrasse a serpentina, uma bomba de ar com vazão de $1L\ min^{-1}$ foi conectada a ela através de uma mangueira de silicone. Com o *Analizador de O_3* da *Thermo Electron Corporation – Model 49 i*, Figura 24, a quantificação de ozônio atmosférico era realizada em tempo real.

Como fonte de composto orgânico volátil e para simular a higienização de uma superfície do local, foi despejado sobre uma pequena placa de MDF (10cm x10 cm x 1 cm) uma quantidade de 5 mL de Etanol 70%. Para aguardar a volatilização do líquido e sua reação com o ozônio, foi aguardado um tempo de 10 minutos antes de se inicializar as análises. A cada início dos experimentos a porta era então aberta para ocorrer a renovação de ar por um período de 10 minutos e antes de se iniciar uma nova coleta a porta era mantida fechada por 10 minutos. Foram coletadas 8 amostras de ar no ambiente interno a sala, sendo 4 amostras coletadas pela manhã sem a volatilização de álcool, e 4 amostras coletadas no período da tarde com a volatilização de álcool. A temperatura foi mantida fixa em $26^{\circ}C$ em todos os experimentos e o ambiente era climatizado por meio de ventilação mecânica - ar condicionado. Os resultados se encontram na Figura 48.

4.19.2 Influência da umidade na formação de CH_2O como produto da reação entre álcool e O_3 .

Na sequência, utilizando a mesma temperatura de $26^{\circ}C$, foi avaliado o efeito da umidade relativa do ar no processo de formação de formaldeído, mantendo-se a concentração do ozônio. Para variar a umidade relativa do ar, foi utilizado um desumidificador *Arsec 250 M3U (B)*. Devido às limitações instrumentais uma concentração de ozônio média de 40 ppbv foi utilizada, tal valor é próximo dos limites aceitáveis por órgãos reguladores internacionais (75 ppb) e próximo aos encontrados de fato nos ambientes indoor ²⁴ (20 ppb), os resultados se encontram na Figura 49.

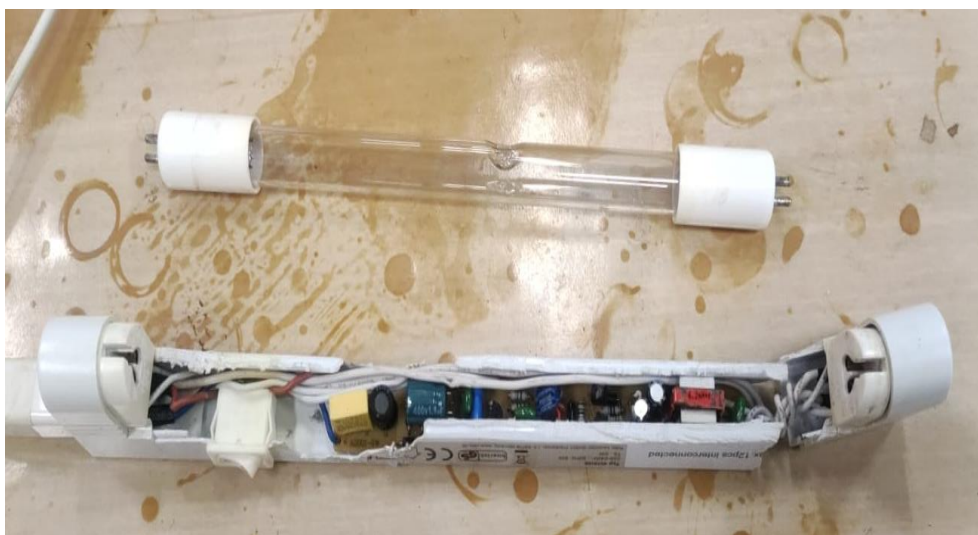


Figura 23. Parte superior da imagem – Lâmpada Germicida com emissão em 185 nm, utilizada para geração de O₃.
Fonte: Elaborada pelo autor.



Figura 24. Analisador de O₃ da Thermo Electron Corporation – Model 49, utilizado para a quantificação de O₃.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Para se quantificar a umidade relativa do ar foi utilizado o instrumento *Humidity & Temperature Meter* da Benetech modelo GM1362, Figura 25, (A). Quando era necessário diminuir a umidade relativa do ar para dar sequência ao estudo, a retirada da umidade do ar era feita por um desumidificador Arsec – modelo 250 M3U (B).

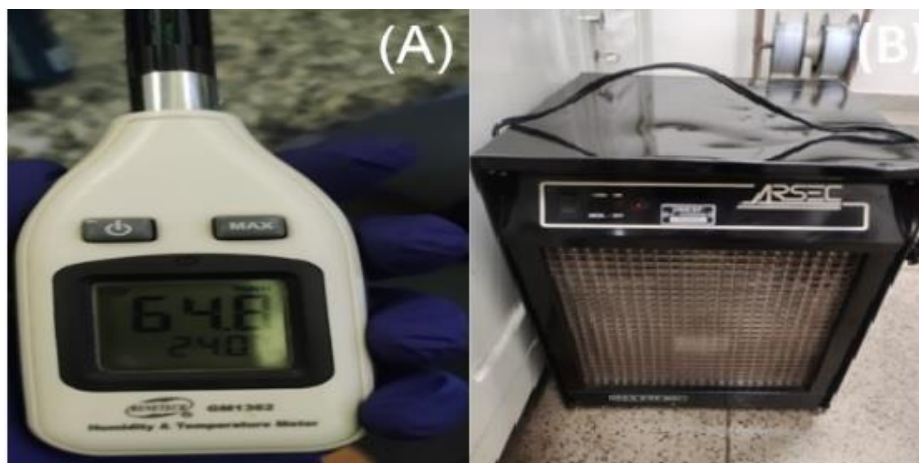


Figura 25. Medidor de Umidade e temperatura - Benetech (A); Desumidificador - Arsec 250 M3U(B).
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.19 Influência da temperatura na formação de CH_2O como produto da oxidação de álcool utilizando O_3 .

Para se observar o comportamento da formação de formaldeído e seu possível efeito da temperatura, foram conduzidos experimentos onde a variação da temperatura era feita mecanicamente por um aparelho de ar condicionado. A umidade relativa do ar foi mantida dentro dos limites usuais obtidas com o desumidificador de ar. A concentração de ozônio foi mantida em 40 ppbv e os mesmo volume de 5 mL de etanol 70% foram espalhados sobre a superfície de MDF de 10 cm x 10 cm x 1 cm. O tempo aguardado para estabilização da temperatura foi de 30 minutos, e o resultado está demonstrado na Figura 50.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Curva de calibração com solução líquida padrão de formaldeído.

As soluções com 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de formaldeído, após adição da solução oxidante apresentaram as colorações desde um amarelo pálido à um azul escuro, conforme a Figura 26. Na sequência, a partir da leitura de absorbância dessas soluções foi construída a curva de calibração com solução aquosa de formaldeído, na qual pode-se avaliar as concentrações de formaldeído em $\mu\text{g mL}^{-1}$, Figura 27.



Figura 26. Soluções utilizadas para construção da curva de calibração contendo respectivamente 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de formaldeído.

Fonte: Elaborada pelo autor.

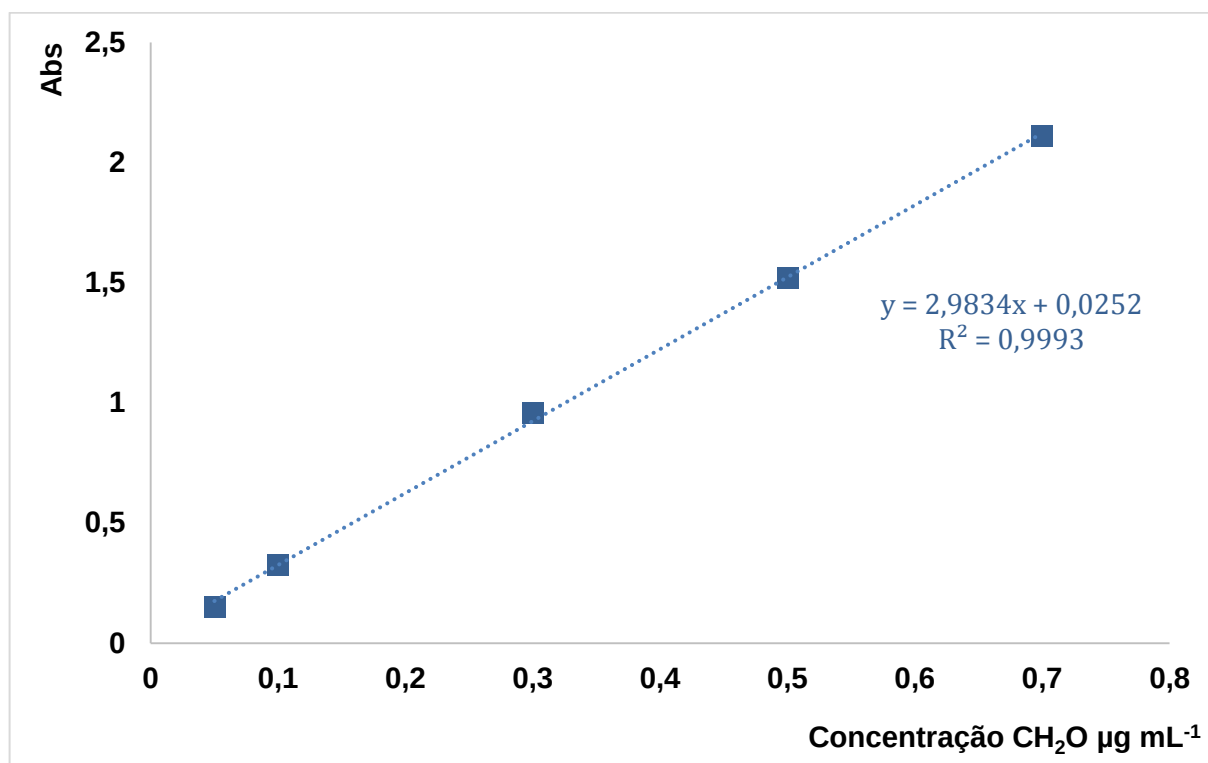


Figura 27. Curva de calibração de concentração de formaldeído ($\mu\text{g mL}^{-1}$) em solução líquida.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Pela Figura 28 fica notório que a absorbância é diretamente proporcional à concentração, assim como diz a Lei de Lambert-Beer. O sinal analítico mostrou-se linear para um intervalo de concentração de $0,05 - 0,7 \mu\text{L mL}^{-1}$ de formaldeído com uma forte linearidade (R^2) = 0,9993. Os valores se aproximam daqueles encontrados na literatura por *James P. Lodge; Métodos de Amostragem e Análise de Ar.*¹¹¹ Essa avaliação inicial mostrou que o sistema responde convenientemente a diferentes concentrações do cátion resultante das reações de diferentes soluções de formaldeído com MBTH e $\text{FeCl}_3/\text{Ác. Sulfâmico}$.

5.2 Construção do Fotômetro

A *proto board* utilizada para operação do fotômetro necessitou 20 jumpers (pequenos fios usados para conectar duas partes de um circuito eletrônico) para realizar as conexões dos dispositivos, dois resistores de $220 \Omega \pm 5\%$, um sensor TSL-2561, um suporte confeccionado na impressora 3D, um circuito impresso e uma placa *Arduino Uno* conectada ao notebook/computador via USB, Figura 28. As leituras do sinal de luz transmitidos pelas amostras foram realizados com o auxílio do software, *Arduino*. O sinal coletado foi exibido em unidades de LUX e posteriormente no software *Excel* foram realizadas as operações necessárias para transformação em Absorbância, conforme descrito na **seção 4.4**.

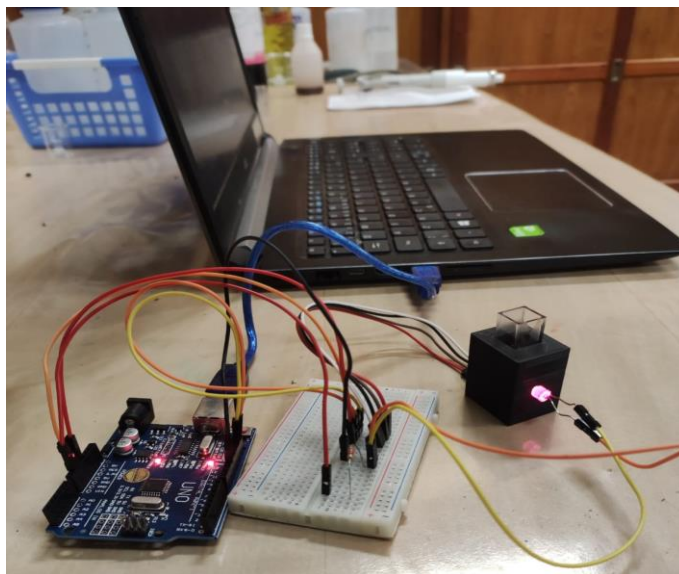


Figura 28. Fotômetro portátil construído pelo autor, conectado a um notebook via USB, para coleta e tratamento dos dados.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como suporte para o sensor, a microcubeta e o LED foi necessário confeccionar em uma impressora 3D, um suporte feito de material ABS. No software livre *FreeCad* foi construída uma cubeta com dimensões de 34,4cm x 23,5 cm x 25,4 cm. Como a microcubeta tem dimensões de 45 cm x 12, 45 cm x 12,45 cm foi necessário realizar uma extrusão no interior da cubeta, além da retirada de material para acoplar o LED com diâmetro de 5 mm e 9 mm de comprimento e o sensor TSL-2561 de dimensões 2,0 x 1,5 x 0,1 cm. Após 5 horas de impressão a uma temperatura de 150°C, foi obtida a cubeta utilizada para construção do fotômetro, Figura 29.

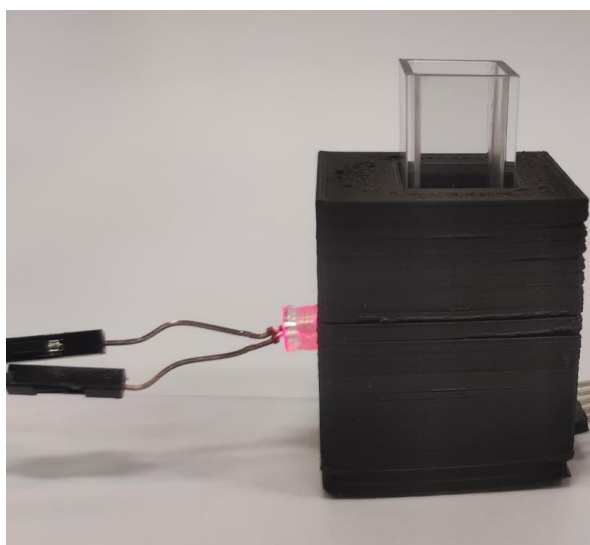


Figura 29. Suporte para microcubeta confeccionado pelo autor na impressora 3D, conectado ao LED vermelho e ao sensor TSL-2561

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3 Escolha do LED.

A partir do método descrito na **seção 4.5.1**, foram estudados dois LEDs de cores diferentes, um vermelho de emissão máxima em 640 nm e um amarelo com emissão máxima em 587 nm, conforme fornecido pelos fornecedores na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e na Figura 31.

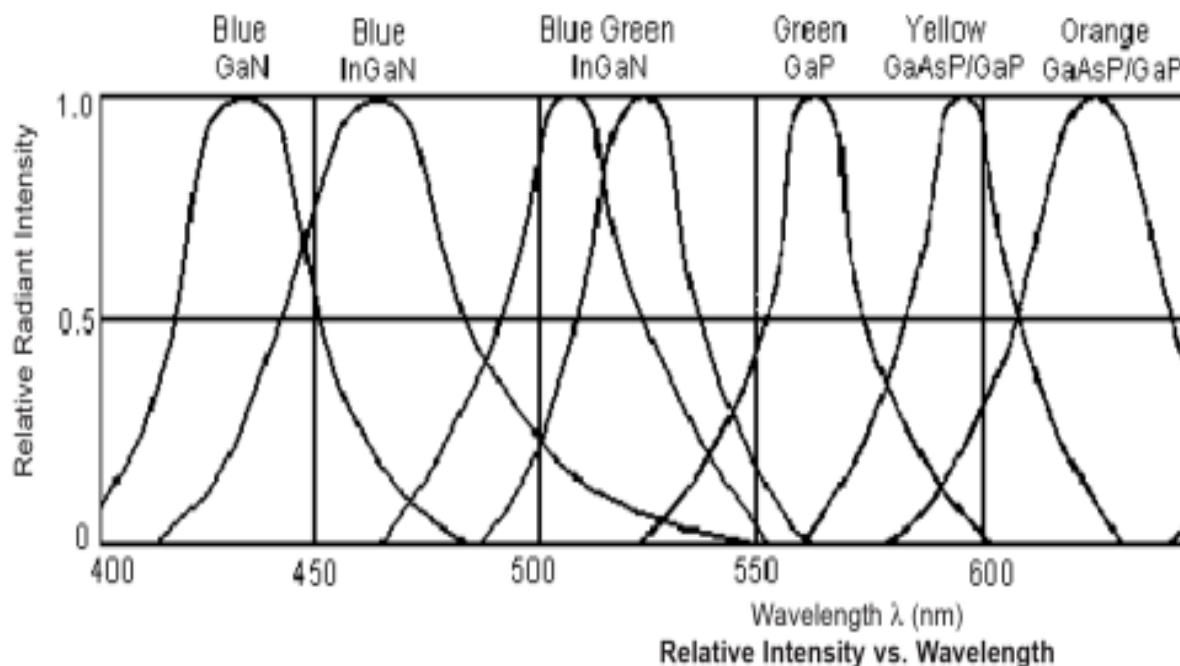


Figura 30. Espectro de emissão LED amarelo. Pico de emissão em 587.
Fonte: Farnell.com¹¹⁴

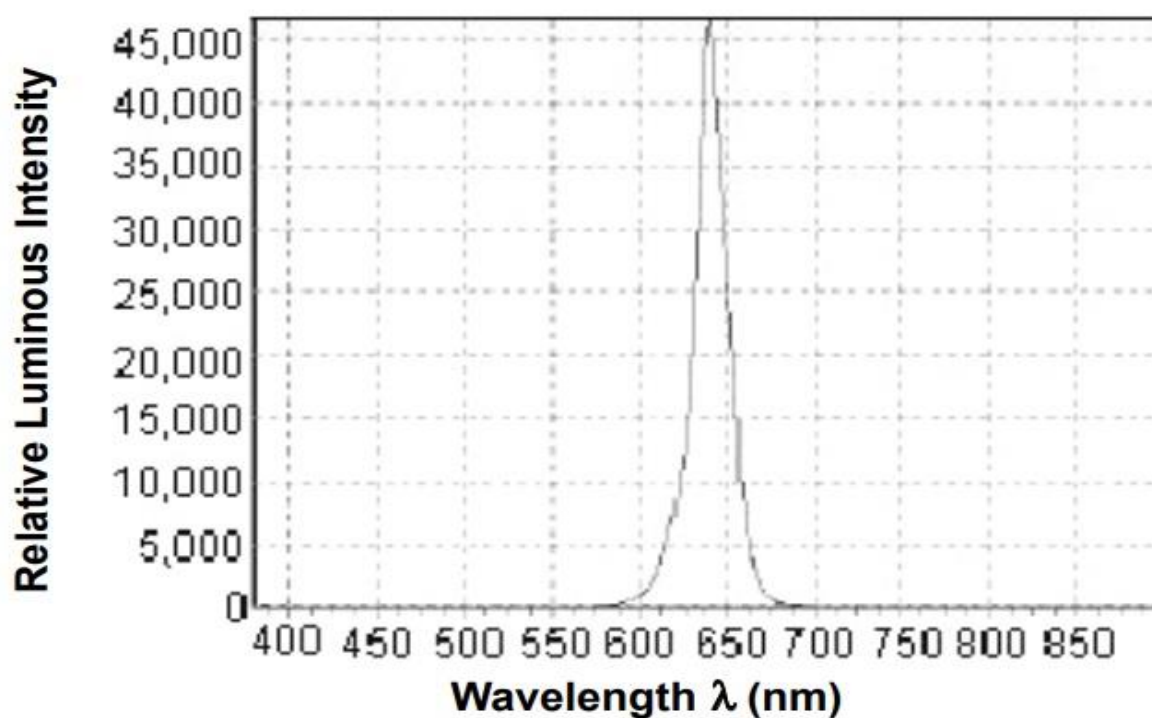


Figura 31. Espectro de emissão LED vermelho. Pico de emissão em 640nm.
Fonte: Farnell.com¹¹⁵

A intenção do estudo era de se observar qual LED apresentaria uma forte correlação entre absorbância e concentração, das soluções da curva de calibração do formaldeído no líquido.

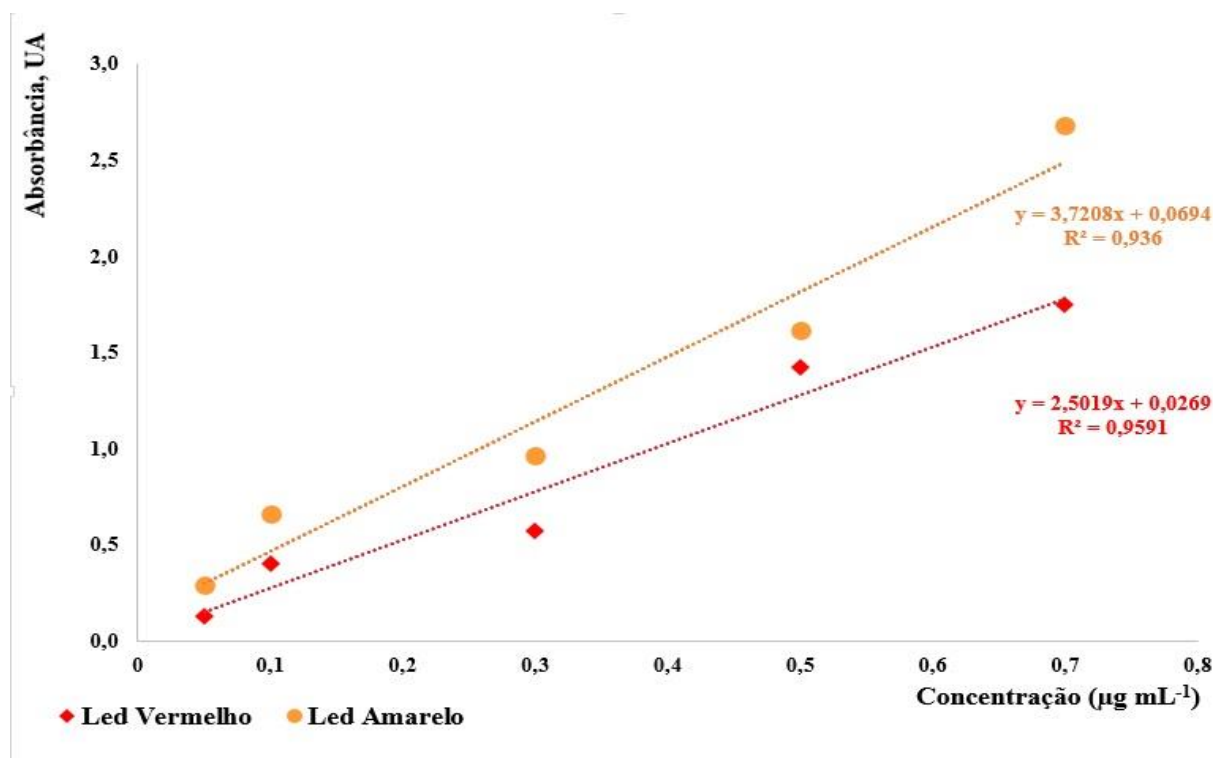


Figura 32. Curvas de calibração de formaldeído obtidas fotômetro utilizando Led amarelo e Led Vermelho. Unidades de absorbância por concentração µg mL⁻¹.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pela Figura 32 é possível observar que a melhor regressão linear foi obtida com a utilização do LED vermelho, demonstrando assim uma correlação mais forte entre unidades de absorbância e concentração obtidas, em comparação ao amarelo. O valor do branco se aproxima mais do zero, para o led vermelho ao se observar o coeficiente linear da reta, sendo o do vermelho 0,0269 enquanto o do Led amarelo é de 0,0694. Ao se observar o valor do coeficiente angular da reta a variação da resposta da absorbância em relação à variação da concentração do analito é maior para o LED amarelo (3,7208) em comparação ao vermelho (2,5019). Sendo assim o LED vermelho foi utilizado na sequência dos estudos e adicionado a metodologia proposta para a análise do formaldeído.

5.4 Estabilização do sinal utilizado como indicativo da cinética de reação.

No método descrito na **seção 4.5**, o tempo mínimo de espera para ser realizada a leitura do sinal estabilizado, indica o fim da reação de formação do corante, foi estudado adicionando-se 10 µL de solução de formaldeído (10 µg mL⁻¹) em 500 µL de solução MBTH, com a cubeta já posicionada no fotômetro. Um tempo inicial de 12 minutos foi esperado para o MBTH e o

formaldeído reagirem formando a azina, e em seguida foram adicionados 120 μL de solução oxidante. Os resultados se encontram na Figura 33.

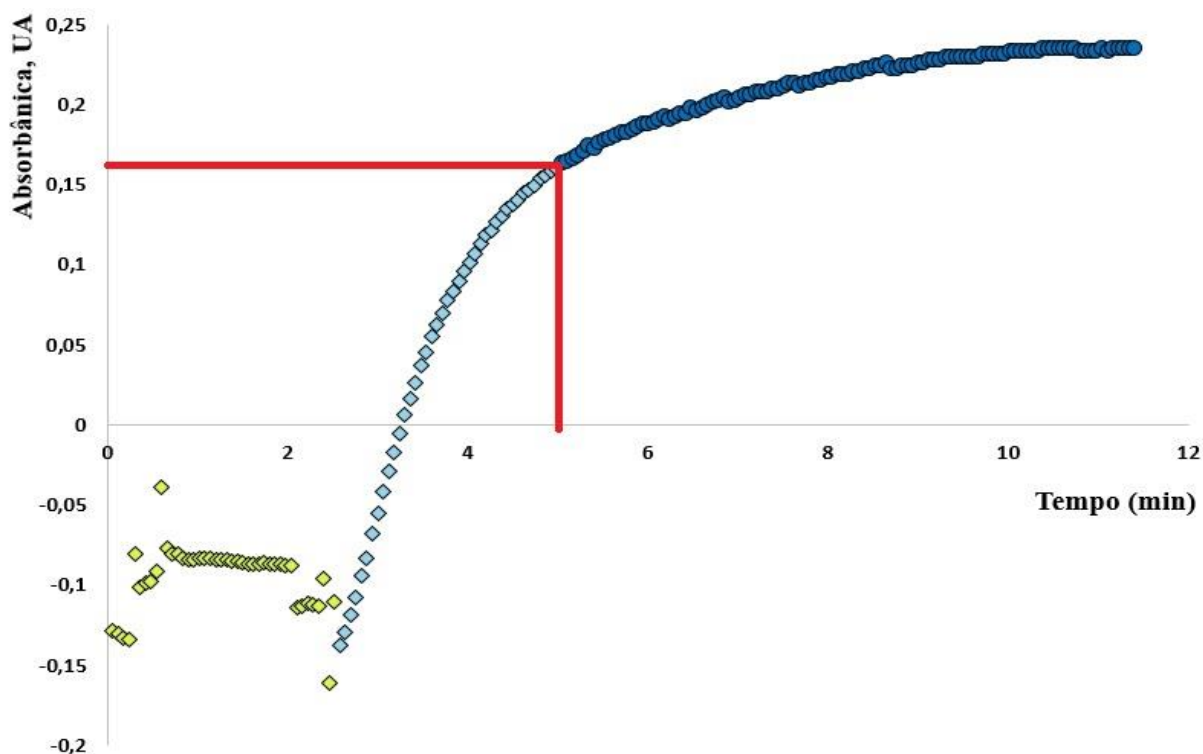


Figura 33. Estabilização do sinal emitido na formação do corante.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir do gráfico da Figura 33, é possível observar que o sinal decresce bruscamente no período inicial de 5 minutos. O primeiro sinal obtido indica o início da reação de formação do corante e nesses primeiros momentos na solução ocorre variações devido a formação do corante. Após 5 minutos, a coloração da solução não apresenta mais variação significativa de sinal mesmo observada visualmente, e instrumentalmente ocorreram pequenas variações nos valores de Lux posterior a esse período. O tempo encontrado para o final da reação de formação do corante difere do relatado na literatura por *Pereira & colabores* que é de 3 minutos e posteriormente não se observa variação significativa de sinal, porém o valor obtido nesse estudo é próximo ao que já foi obtido por outros autores.¹¹⁶ O tempo de 5 minutos de espera para formação do corante após adição da solução oxidante $\text{FeCl}_3/\text{Ác.Sulfâmico}$ nas amostras estudadas foi aguardado para realização da leitura do sinal no espectrofotômetro e no fotômetro nos estudos seguintes.

5.5 Avaliação da taxa de permeação de formaldeído

Segundo a metodologia apresentada na **seção 4.8**, o tubo de permeação, Figura 17, permaneceu ambientado dentro da câmara de permeação no banho termostático a 26°C sob um fluxo constante de ar de 200 mL min^{-1} , por um período de 24 horas. Após esse período em um

impinger com 25 mL de solução MBTH 0,05%, foi coletado o padrão gasoso por um período de 30 minutos. Posteriormente a solução permaneceu em repouso por 1 hora e na sequência foi retirado 1 mL dessa solução e foram adicionados 240 μL de solução oxidante de FeCl_3 ($3,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) / Ácido Sulfâmico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e após 12 minutos foi realizada a leitura da absorbância no espectrofotômetro. Esse experimento foi realizado em triplicata os seguintes valores foram obtidos:

Fluxo (mL min^{-1})	Abs
200	0,122
200	0,120
200	0,117

Tabela 4. Calibração do tubo de permeação (37% formaldeído). Fluxo de 200 mL min, banho térmico a 26°C, Abs obtida no espectrofotômetro.
Fonte: Elaborada pelo autor.

$$\text{Média} = 0,120 \pm 0,003 \text{ Abs}$$

A partir da análise dos dados determinou-se que a concentração do formaldeído na solução coletora era de $0,032 \mu\text{g mL}^{-1}$. Tal valor foi obtido, substituindo 'y' pelo valor médio absorbância igual a 0,120 na equação da curva de calibração $y = 2,9834x + 0,0252$ (Figura 27). O valor de $0,032 \pm 0,009 \mu\text{g mL}^{-1}$ foi referente ao volume de solução de 1 mL, então devido a proporcionalidade em 25 mL da solução haviam $0,794 \pm 0,24 \mu\text{g}$. O valor foi obtido a partir dos 30 minutos de borbulhamento na solução do gás emitido pelo tubo de permeação. Como resultado final a emissão pelo tubo de permeação é de $27 \pm 2 \text{ ng min}^{-1}$ de formaldeído. O valor encontrado é próximo ao obtido na literatura por PEREIRA, Elisabete A.(1997), que foi de $30 \pm 2 \text{ ng min}^{-1}$.¹¹³ A partir desse valor em massa de formaldeído é possível calcular quantos mols de formaldeído foram coletados, já que a massa molar do formaldeído é de $30,031 \text{ g mol}^{-1}$. Logo o valor encontrado foi de $8,99 \times 10^{-10} \text{ mols}$ de formaldeído. Para se conhecer o volume parcial ocupado por 1 mol de formaldeído é necessário utilizar a Lei dos gases ideais (equação 6):

$$PV = nRT \text{ (Equação 6)}$$

Onde (P) é a pressão, (V) é o volume, (n) é o número de mols, (R) é a constante dos gases ideais e (T) é a temperatura em Kelvin.

Assumindo que o mol de formaldeído esteja a uma pressão de 1 atm, podemos calcular seu volume a 26°C da seguinte forma:

$$V = (nRT) / P$$

$$V = (1 \text{ mol} * 0,08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} * 299 \text{ K}) / 1 \text{ atm}$$

$$V = 24,58 \text{ L}$$

Portanto, 1 mol de formaldeído a 26°C e 1 atm de pressão ocupa um volume molar de aproximadamente 24,58 litros.

Sendo assim a uma temperatura de 26°C, temos que $8,99 \times 10^{-10}$ mols de formaldeído ocupam $2,21 \times 10^{-8}$ L. Durante o período de 1 minuto foram borbulhados 200 mL de ar sendo que $2,21 \times 10^{-8}$ L, eram formaldeído, sendo assim para se obter a composição em unidades de partes por bilhão de formaldeído no ar é necessário dividir o volume de formaldeído contido no volume total de ar e multiplicar o resultado por 10^9 , como se segue na Equação 7, sendo assim:

Volume CH_2O /Volume_{total} (Equação 7)

$$2,21 \times 10^{-8} \text{ L} / 0,2 \text{ L} = 1,1 \times 10^{-7}$$

$$110/10^{-9} = 110 \text{ ppb}$$

Logo a concentração de formaldeído no ar a vazão de 200 mL min⁻¹ é de 110 ppbv.

5.6 Estudo de vazão ideal de amostragem

Segundo a metodologia mencionada na **seção 4.10**, os estudos para conhecer qual seria a melhor vazão de amostragem foram realizados variando no R3, Figura 18, a vazão que chegava na microcubeta. Foi mantida constante a concentração de formaldeído em 31 ppbv e o tempo de amostragem mantido em 30 minutos. O volume da solução de MBTH 0,05% utilizado como solução coletora foi de 500 µL. As vazões de amostragem estudadas foram de 25, 50, 75, 100, 125 e 150 mL min⁻¹, conferidas no gerador de bolha. Na sequência das amostragens, esperava-se 12 minutos para reação inicial entre o MBTH e o formaldeído fossem completadas e posteriormente eram adicionados mais 120 µL de solução oxidante $\text{FeCl}_3/\text{Ác. Sulfâmico}$. Aguarda-se 5 minutos de espera antes de se realizar as leituras no fotômetro.

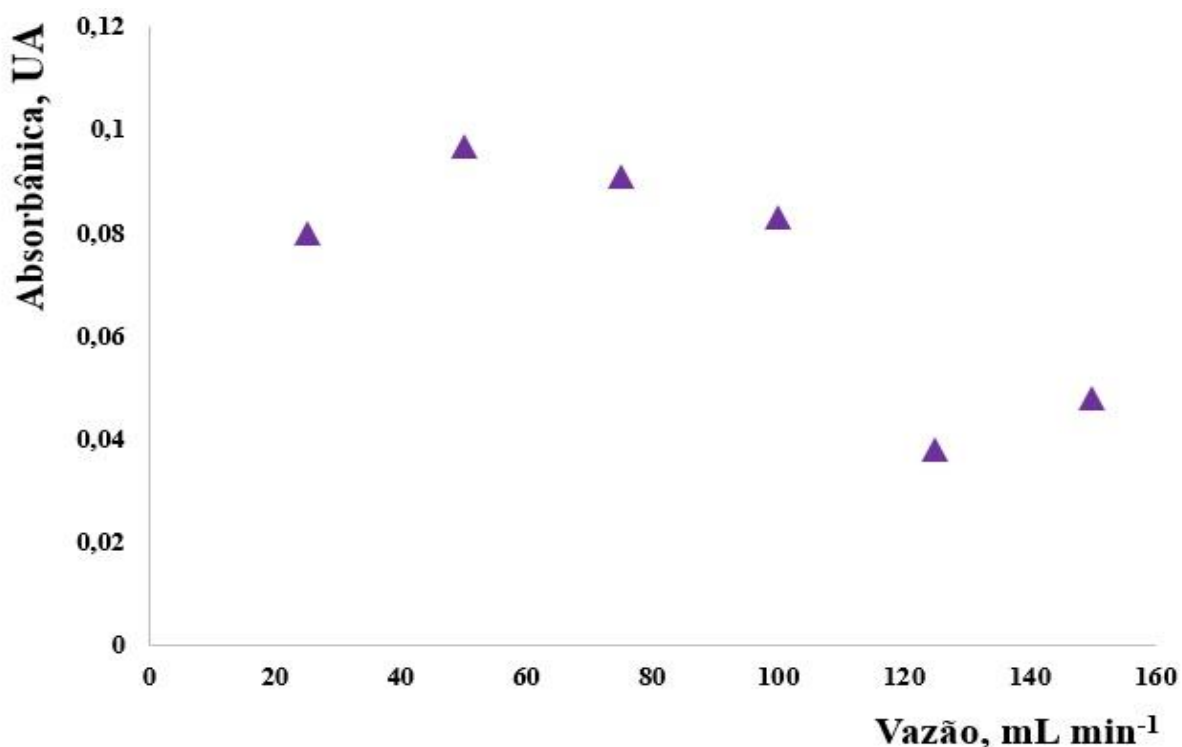


Figura 34. Estudo da vazão ideal de amostragem com concentração constante 31 ppbv CH₂O com 30 minutos de borbulhamento na solução de MBTH $2,32 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observando o gráfico da Figura 34 é possível observar que a vazão de amostragem na qual o formaldeído contido no ar teve mais contato com as moléculas da solução de MBTH e consequentemente gerou maior formação do corante foi na vazão próxima de 50 mL min⁻¹. Sendo assim nessa vazão a concentração do corante formado é mais elevada em relação aos outros pontos, e é indicada pela menor quantidade de luz que passa pela amostra e chega até o sensor. A vazão de 50 mL foi utilizada nos estudos seguinte e adicionada a metodologia.

5.7 Volume da solução de MBTH no procedimento de amostragem

Segundo a metodologia mencionada na **seção 4.11**, para encontrar o volume ideal, os experimentos foram realizados com ar atmosférico com concentração de formaldeído de 31 ppbv e com vazão de 50 mL min⁻¹ por um tempo de amostragem de 15 minutos. Os volumes avaliados foram de 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 mL de solução MBTH 0,05%. Sequencialmente ao borbulhamento da solução gasosa de formaldeído, esperava-se 12 minutos para reação inicial entre o MBTH e o formaldeído. Posteriormente eram adicionados mais 120 µL de solução oxidante FeCl₃/Ác.Sulfâmico e mais 5 minutos de espera eram aguardados antes de se realizar as leituras no fotômetro. Os seguintes resultados foram obtidos.

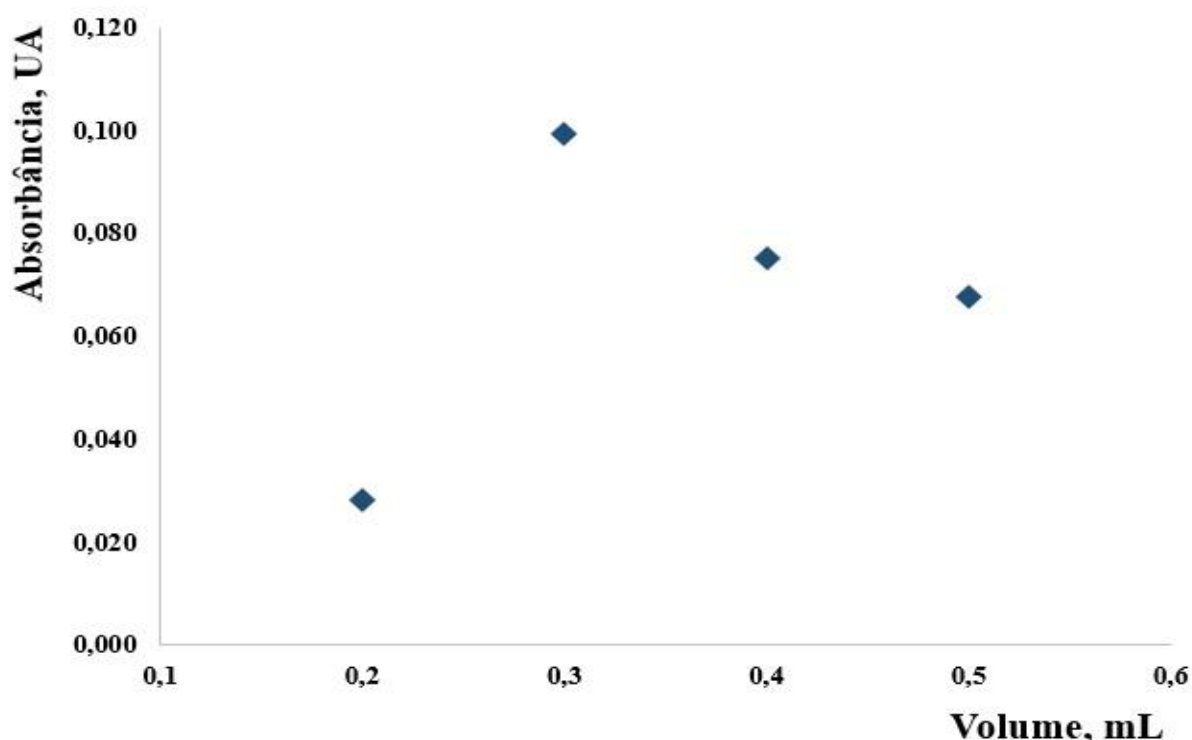


Figura 35. Gráfico de estudo de volume de solução MBTH $2,32 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ utilizado no μ -impinger.
Fonte: Elaborada pelo autor.

O gráfico da Figura 35 aponta que o melhor sinal foi obtido no volume de 0,3 mL de MBTH, porém a solução durante o processo de amostragem sofria intensa agitação espalhando gotas de solução reagente pelas paredes, tal fato acontecia mais intensamente no volume de 0,2 mL e menos intensamente no volume de 0,4 mL. No volume de 0,2 mL o sinal de transmitância foi alto devido à baixa formação de corante, pois provavelmente o formaldeído contido na atmosfera não conseguiu reagir com a solução, devido à forte agitação e o menor caminho de solução para ocorrer a reação. Em 0,3 mL e 0,4 mL como gotículas de solução reagente se espalhavam poderia haver volatilização dessas gotículas em um período de tempo de amostragem maior e isso influenciaria negativamente na obtenção de um sinal representativo de formaldeído. O volume de 0,5 mL de MBTH foi o escolhido pois as bolhas de ar contendo formaldeído, mantinham a solução mais estável e as bolhas de ar percorriam um caminho contínuo pela solução reagente. O volume de 500 μL de solução MBTH foi mantido nos estudos seguintes, como um parâmetro da metodologia.

É válido mencionar que ao se utilizar um volume menor de solução, possivelmente poderia ser utilizada também uma menor vazão de amostragem para evitar a turbulência da solução no sistema, porém ao se utilizar vazões menores que 50 mL min^{-1} , foi observado que a variação da vazão no instrumento (Rotâmetro 3) era elevada e fato era observado pelo valor apontado no Bolhometro. Assim observado, as vazões inferiores a 50 mL min^{-1} eram de difícil controle e impactaria negativamente na metodologia e nos resultados obtidos.

A respeito da possibilidade de evaporação da solução reagente, após as amostragens foi verificado que o menisco da solução estava posicionado na mesma localização anterior a amostragem. Sendo assim não foi verificada uma evaporação significativa da solução. Porém em tempos de amostragem maiores, como por exemplo um período de horas, tal evaporação poderia ocorrer de maneira significativa, porém não foram realizados estudos para essa verificação.

5.8 Tempo de amostragem

Segundo a metodologia mencionada na **seção 4.12** a concentração de formaldeído de 110 ppbv foi utilizada devido a necessidade de fixação de um valor de concentração, limitações instrumentais e observação da maior intensidade de coloração dos pontos analisados. Foi borbulhada uma vazão de ar de 50 mL min^{-1} contendo 110 ppbv de formaldeído em 500 μL de solução MBTH 0,05%. Após o tempo de borbulhamento de 10, 20, 30, 60, 120 minutos as soluções eram mantidas em repouso por 12 minutos, para que a cinética de reação entre MBTH e formaldeído se completasse, e adicionava-se 120 μL de solução oxidante $\text{FeCl}_3/\text{Ác. Sulfâmico}$ com esperados de mais 5 minutos e então era realizada a leitura no espectrofotômetro e no fotômetro.

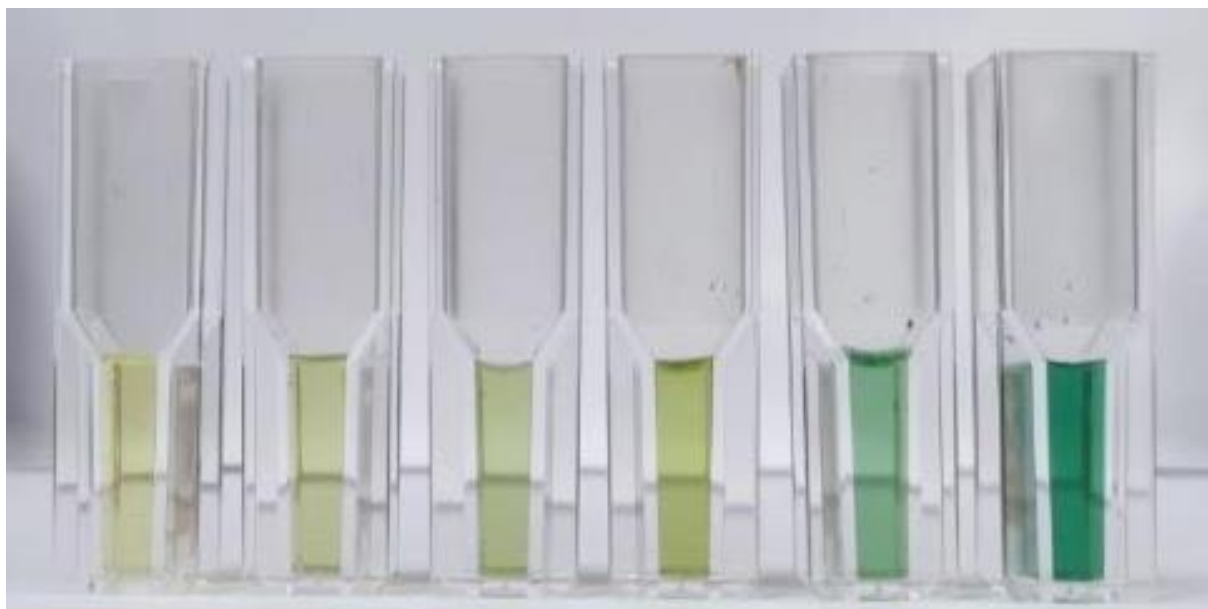


Figura 36. Soluções obtidas a partir do estudo de tempo, utilizadas para construção gráfico da Figura 35 e para observação de intensidade de cor.

Fonte: Elaborada pelo autor.

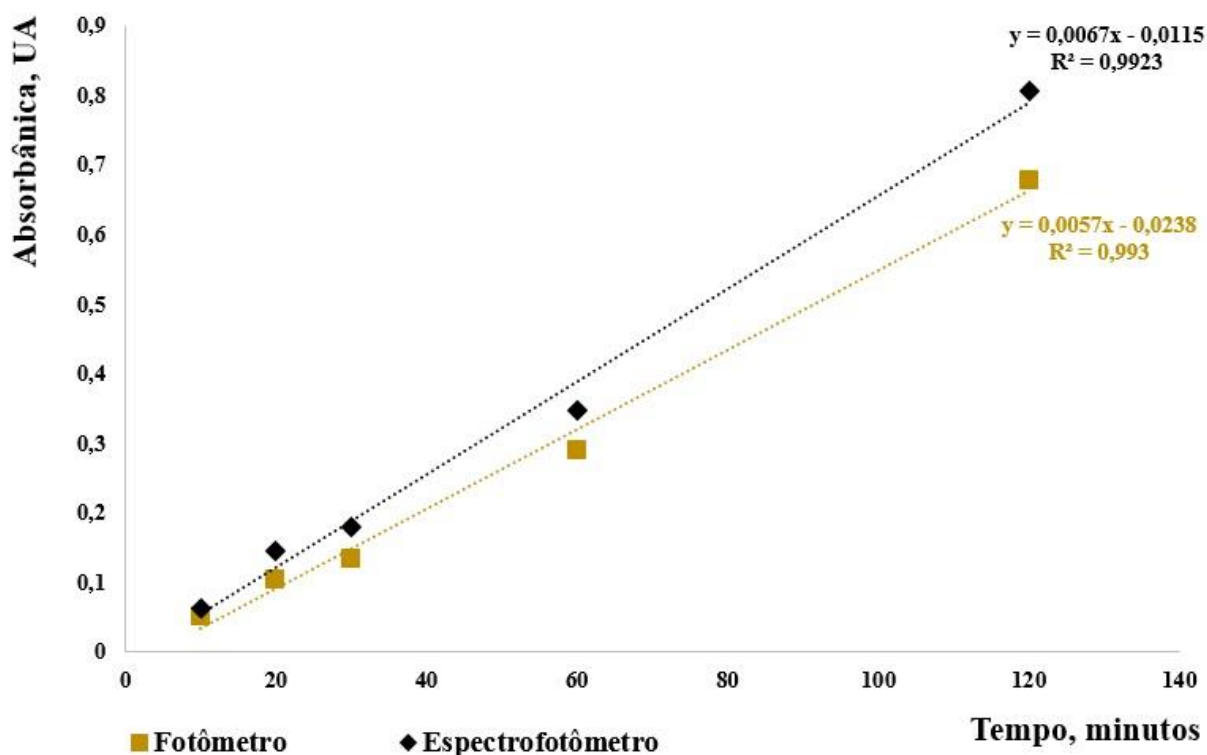


Figura 37. Estudo da variação de unidades de absorbância por tempo de amostragem, borbulhando atmosfera contendo 110 ppbv de formaldeído em 10, 20, 30, 60, 120 minutos. UA = unidades de absorbância. Fonte: Elaborada pelo autor.

Os estudos apresentaram uma forte correlação entre absorbância e tempo de amostragem. O coeficiente angular das retas apontam que a variação da absorbância por tempo de amostragem é maior para o espectrofotômetro (0,067) do que no fotômetro (0,057). Com isso esperava-se que ao borbulhar a concentração de formaldeído de por um tempo 10 minutos e com um tempo três vezes maior de amostragem (30 minutos), o sinal deveria ser três vezes maior do que o observado no tempo menor. Para realizar tal avaliação foi feita uma média entre a razão dos sinais obtidos pelo fotômetro e pelo espectrofotômetro com os tempos de 10 e 30 minutos e de 20 e 60 minutos. Os resultados obtidos para um de tempo 3 vezes maior que o tempo escolhido, a média do sinal para o espectrofotômetro foi $2,71 \pm 0,15$ vezes maior, enquanto para o fotômetro essa média foi de $2,63 \pm 0,34$.

5.9 Curvas de Calibração

Segundo a metodologia mencionada na **seção 4.14**, para a construção da curva de calibração, o branco foi preparado com 500 μL de solução MBTH 0,05% e 120 μL da solução oxidante $\text{FeCl}_3/\text{Ác.Sulfâmico}$, sem o analito (CH_2O). Na sequência, com o sistema da Figura 18, os padrões gasosos utilizados para construção da curva analítica foram obtidos a partir da soma das vazões do R1 (200 mL min^{-1}) que passava pelo tubo de permeação emitindo $27 \pm 2 \text{ ngCH}_2\text{O min}^{-1}$ e pela variação da vazão do R2 em uma variação no intervalo de 0 mL - 500 mL . Foi buscada uma diferença próxima de 100 mL min^{-1} de um padrão para o outro, gerando diluições

do padrão gasoso de formaldeído de 700 – 200 mL min⁻¹, totalizando então 6 pontos de diferentes concentrações. Na temperatura de 26°C e na faixa de diluição do padrão gasoso de 700 – 200 mL min⁻¹, esses padrões correspondem respectivamente a 31, 37, 44, 55, 73, 110 ppbv de formaldeído. Esses padrões foram borbulhados no volume de 500 µL da solução de MBTH 0,05%, a uma vazão de 50 mL min⁻¹. O primeiro tempo de amostragem estudado foi de 2 minutos, Figura 38.

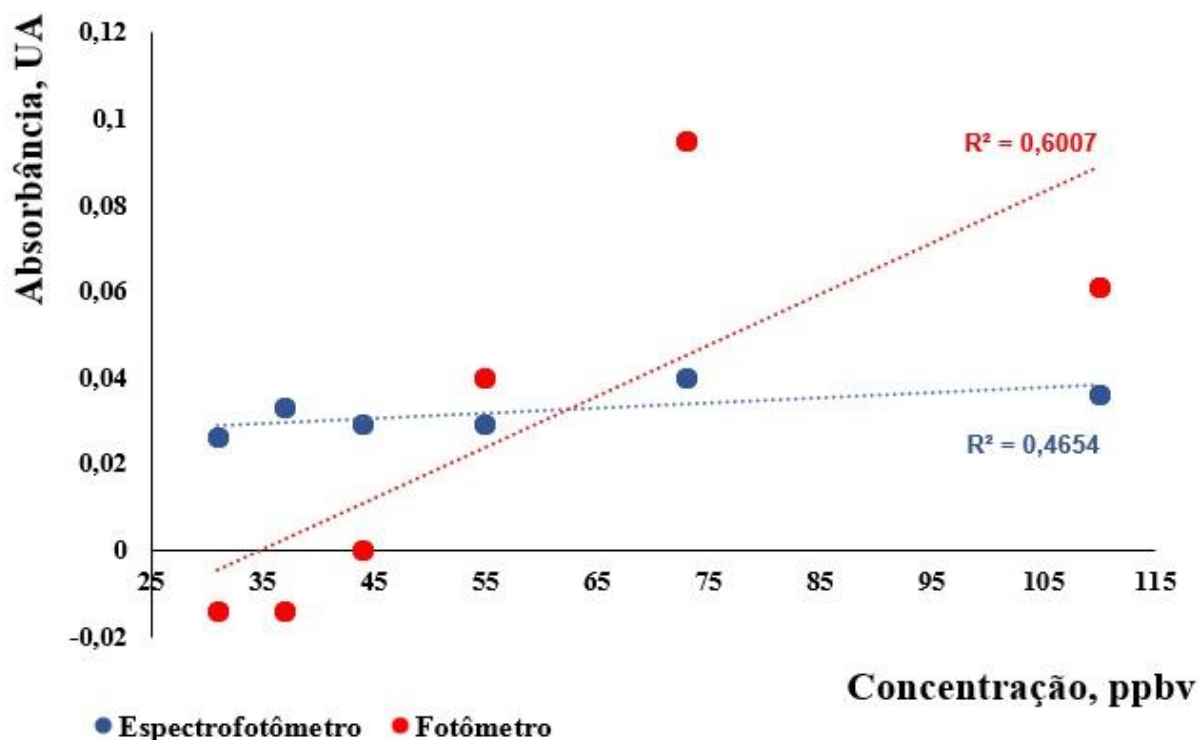


Figura 38. Curva de calibração de tempo de borbulhamento de formaldeído - 2 minutos. UA = unidades de absorbância.

Fonte: Elaborada pelo autor.

É válido mencionar que além da linearidade ser baixa em ambos os instrumentos de medição, os dados de absorção obtidos no fotômetro foram muito distantes dos observados pelo espectrofotômetro, provavelmente devido a colimação e dispersão da luz, devido à alta luminosidade que está correlacionada a baixa massa de formaldeído coletada devido ao curto tempo de amostragem, tendo assim formado pouco corante.

Como os dados apresentados não apresentaram uma forte correlação, a próxima tentativa de coleta de formaldeído foi em um tempo de 5 minutos, onde os resultados se encontram a seguir na Figura 39.

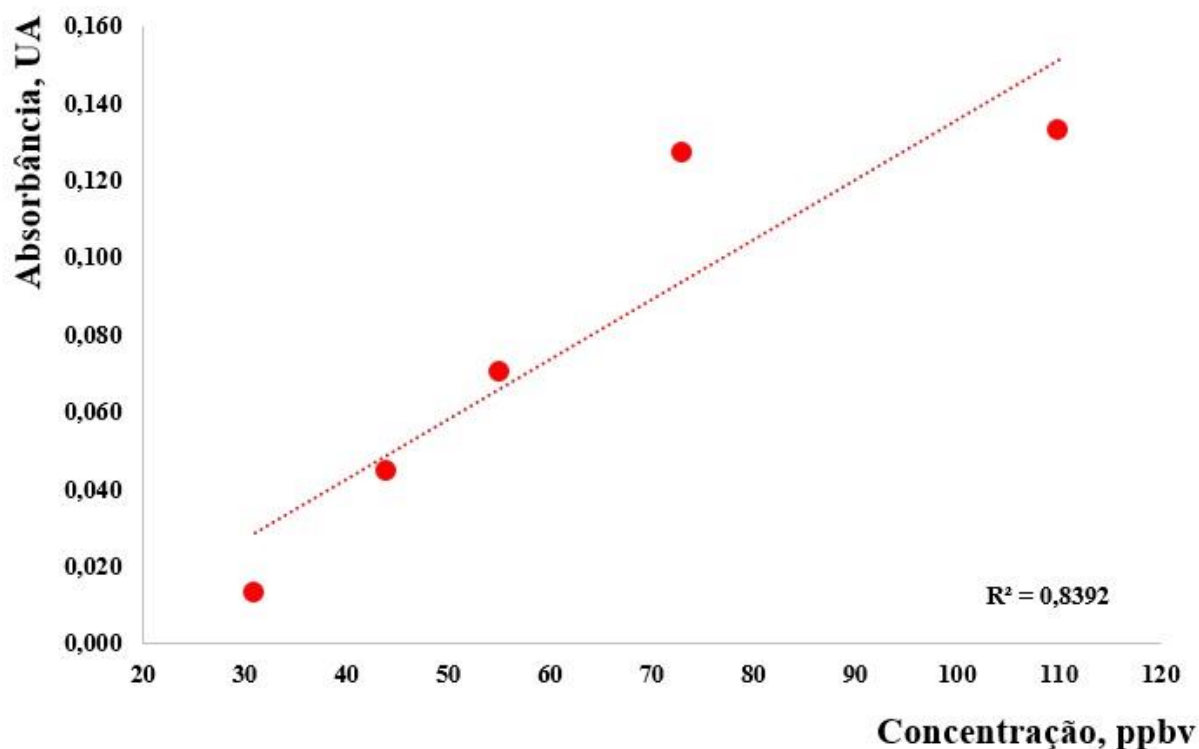


Figura 39. Curva de calibração utilizando fotômetro, de tempo de borbulhamento de formaldeído - 5 minutos.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Com 5 minutos de amostragem a linearidade do sistema também não apontou uma forte correção entre absorbância e concentração de formaldeído, porém em relação as medidas realizadas em 2 minutos houve um aumento da linearidade. Nesse estudo somente os dados obtidos no fotômetro foram obtidos devido a inviabilidade de utilização do espectrofotômetro no dia deste experimento. Como os resultados apresentados não chegaram perto de serem satisfatórios, não se observou a necessidade de repetição dos experimentos. Devido a uma linearidade ainda não corresponder a um R^2 próximo de 0,99 os estudos foram conduzidos para um tempo de borbulhamento de 10 minutos, onde os resultados se encontram na Figura 40.

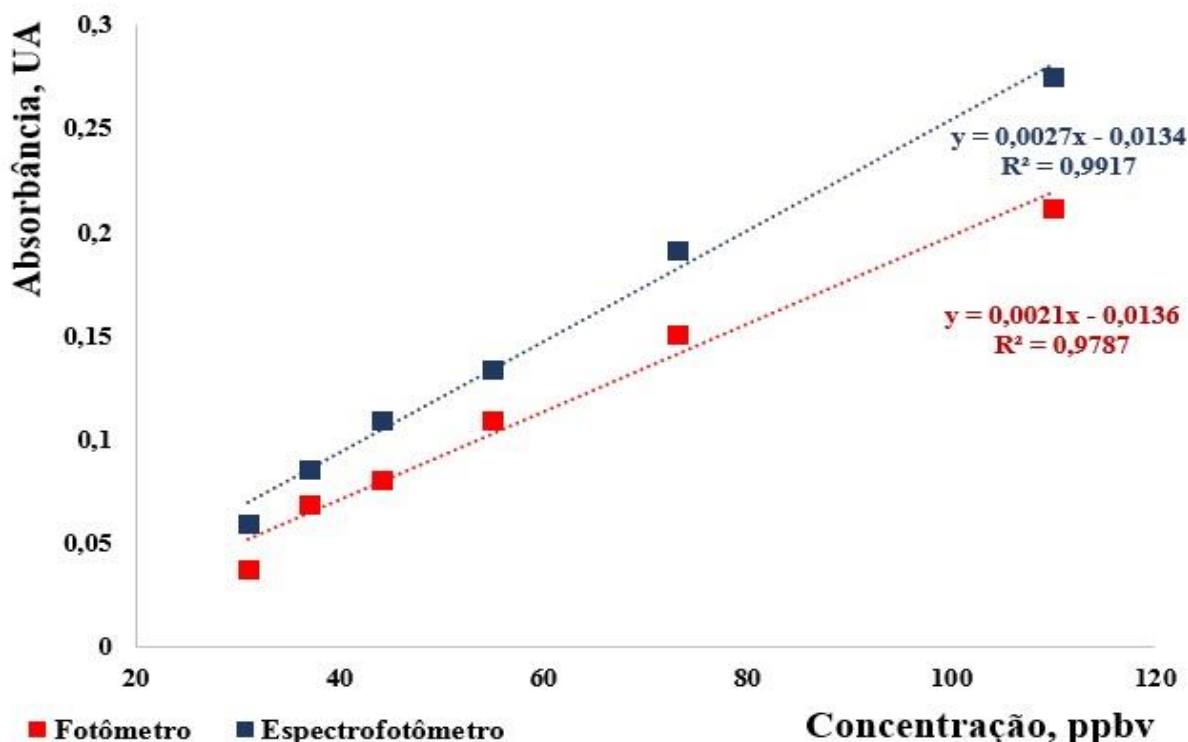


Figura 40. Curva de calibração de tempo de borbulhamento de formaldeído - 10 minutos. UA = unidades de absorbância.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao interpretar o gráfico do tempo de borbulhamento dos padrões gasosos de 10 minutos foi possível encontrar um tempo de amostragem que poderia ser utilizado para se realizar as medidas *in situ* pois a linearidade corresponde a um $R^2 > 0,99$. Porém a curva obtida no fotômetro desenvolvido ainda poderia ser melhor e devido a esse motivo os estudos em busca do melhor tempo para se realizar as amostragens teve continuidade. Pelas equações da reta gerada pelas curvas é possível observar pelo coeficiente linear que a medida do branco (zero de formaldeído), resultariam em um valor negativo, sendo respectivamente de -0,0134 para o espectrofotômetro e -0,0136 para o fotômetro. A variação da absorbância em relação a concentração de formaldeído continuo sendo maior para o espectrofotômetro (0,0027) do que para o fotômetro (0,0021).

Um estudo também foi conduzido com o intuito de observar se um tempo de coleta de 20 minutos também seria ou não ideal para se realizar as amostragens de ar. Os seguintes resultados foram obtidos na Figura 41.

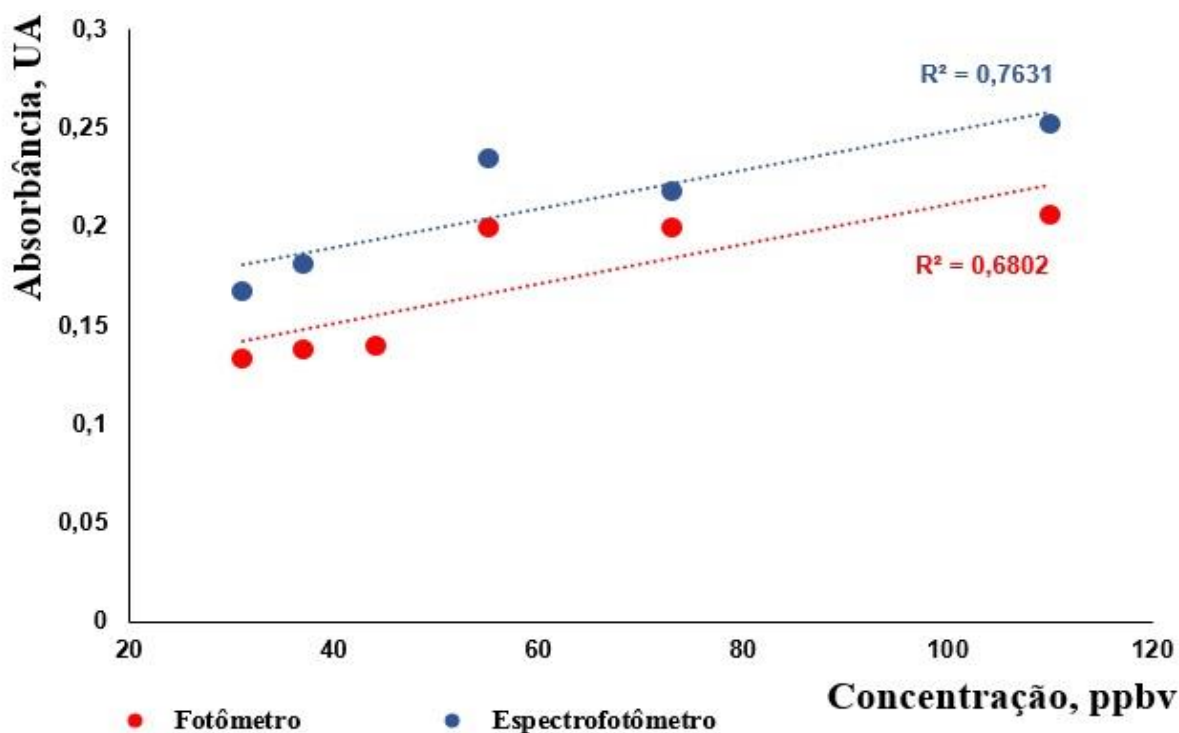


Figura 41. Curva de calibração de tempo de borbulhamento de formaldeído - 20 minutos. UA = unidades de absorbância.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As curvas obtidas no tempo de 20 minutos de borbulhamento da mistura gasosa padrão, também não apresentaram uma forte correlação entre linearidade e concentração de formaldeído.

Na tentativa de se diminuir os efeitos gerados pela possível luz espúria, colimação e dispersão da luz (fatores que se acreditava estarem interferindo na medida de da cor da solução final), um novo suporte para a cubeta de dimensões 35 x 25 x 25 cm e a uma tampa de 12 x 25 x 25 foram confeccionados, Figura 42. Na cubeta o orifício no qual o LED era inserido teve uma diminuição no diâmetro do feixe de luz que passava pela amostra. O diâmetro interno foi diminuído para 2mm. Nesta nova configuração esperava-se que os efeitos luz espúria, da colimação e dispersão fossem diminuídos e que a tampa impediria que a luminosidade externa interferisse no sinal.



Figura 42. Novo suporte para cubeta e tampa, confeccionados em material ABS.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Após a confecção da tampa, foi feita uma curva de calibração com tempo de borbulhamento de 30 minutos e como o resultado foi promissor, o experimento foi realizado em triplicata, e a partir delas foi construído o gráfico da Figura 43.

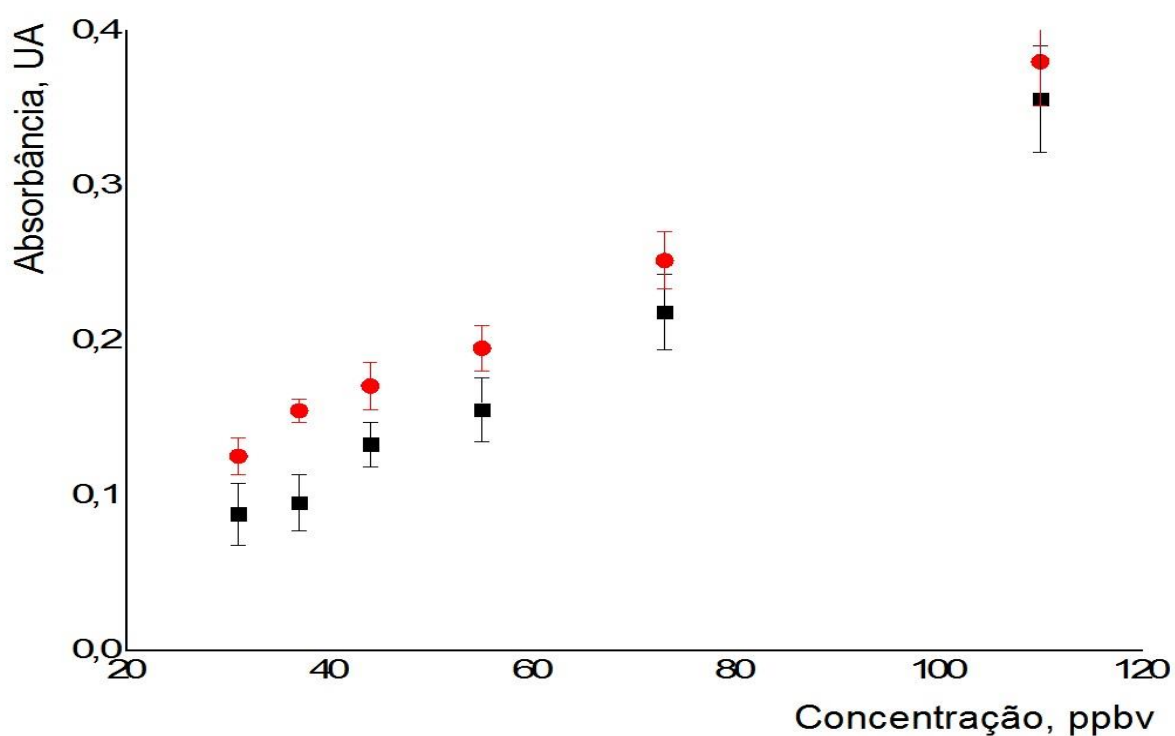


Figura 43. Curva de calibração no espectrofotômetro e no fotômetro com tempo de coleta de 30 minutos. (u.e) = unidades equivalentes de absorbância.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 43, foi confeccionada a partir da Figura 44 e da Figura 45, que representam respectivamente os valores obtidos no fotômetro e no espectrofotômetro.

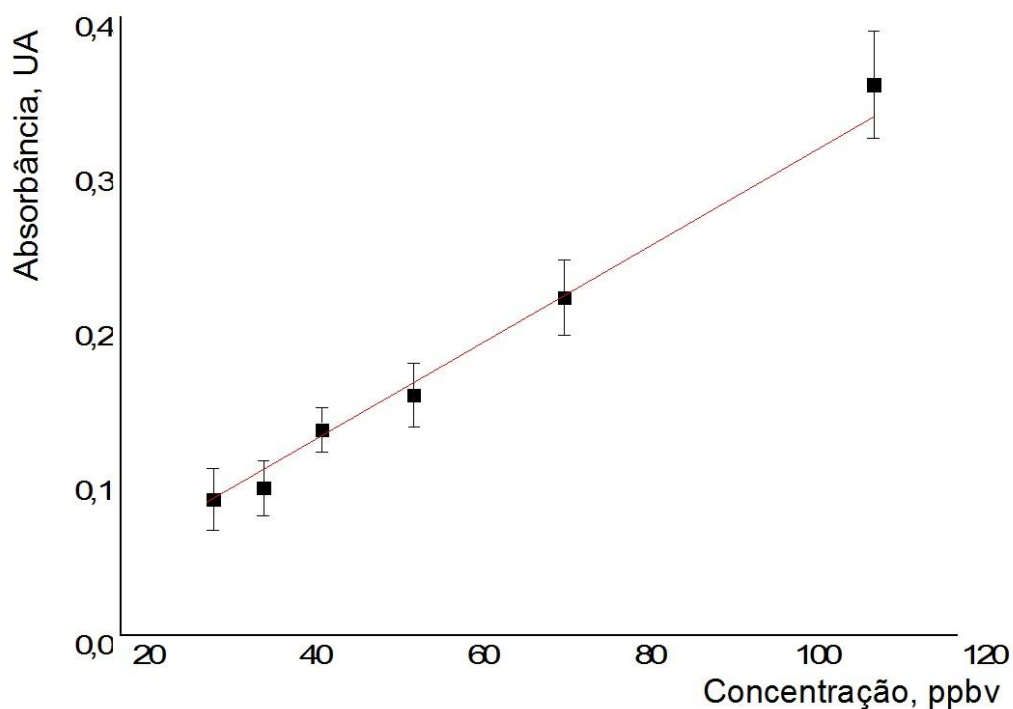


Figura 44. Curva de calibração de 30 minutos, obtida no Fotômetro. (u.e) = unidades equivalentes a absorbância.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 44, representa a curva de calibração obtida no fotômetro e sua equação é representada por:

$$\text{Abs} = 31,2 (\pm 1,45) \times 10^{-4} [\text{CH}_2\text{O}, \text{ppbv}] - 8,07 (\pm 6,92) \times 10^{-3}, (R^2=0,9946)$$

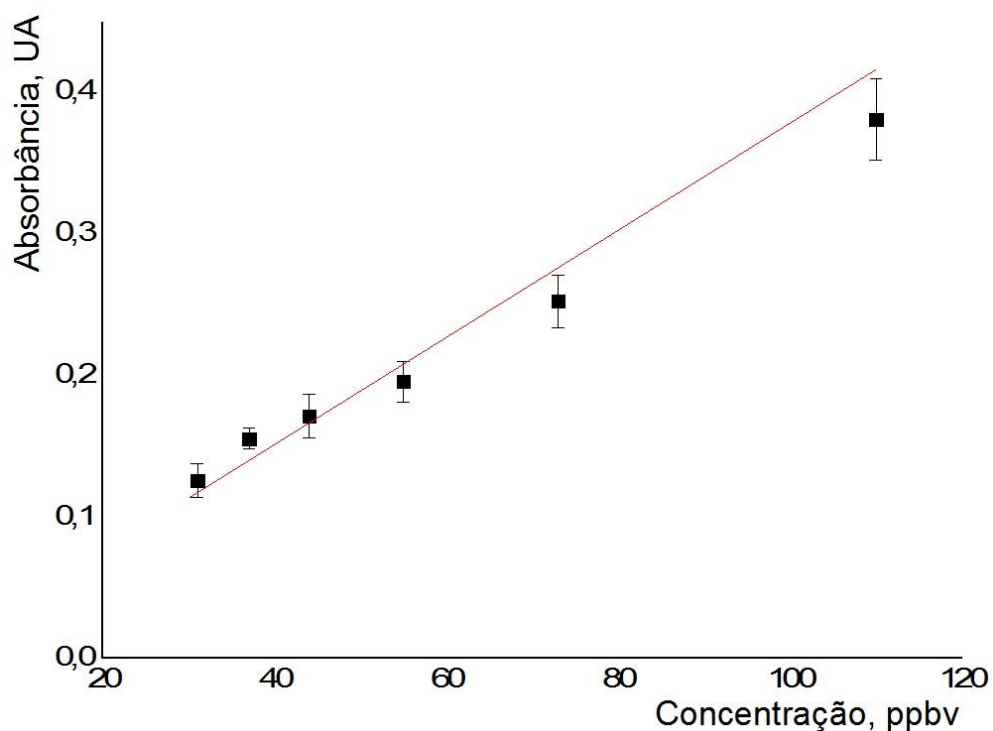


Figura 45. Curva de Calibração de 30 minutos obtida no Espectrofotômetro. UA= Unidades de Absorbância.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 45, representa a curva de calibração obtida no espectrofotômetro e sua equação é representada por:

$$\text{Abs} = 37,8 (\pm 1,44) \times 10^{-4} [\text{CH}_2\text{O}, \text{ppbv}] - 2,70 (\pm 7,64) \times 10^{-4}, (R^2 = 0,9963)$$

A variação obtida nos pontos pode ser devida a variações que podem ocorrer na rede elétrica, e, portanto, influenciam no funcionamento da bomba de sucção, variações da temperatura no banho térmico, variações na linha de gás do laboratório e também devido a água utilizada para o preparo dos reagentes, que como foi citado na **seção** Erro! Fonte de referência não encontrada. ocorre a oxidação da molécula de MBTH e que, portanto, acarreta na perda de sinal.

A partir da metodologia apresentada nas **seções 4.15** e Erro! Fonte de referência não encontrada., a curva de calibração realizada com tempo de borbulhamento do padrão gasoso de formaldeído analisada pelo fotômetro apresentou um limite de detecção de 7 ppbv, essa medida indica a sensibilidade do método, e aponta que a reação é sensível o suficiente para identificar o analito nessa concentração. O limite de quantificação (LOQ) indica qual a menor quantidade de analito pode ser obtida com o método, e no caso do fotômetro proposto o valor é de 22 ppbv. Enquanto para o espectrofotômetro o valor de LOD é de 0,6 ppbv e o LOQ de 2 ppbv em meia hora de amostragem. Ao aumentar o tempo de amostragem, esses valores ainda podem ser melhorados.

O valor obtido pelo método é similar ao que já foi encontrado em um estudo utilizando MBTH para determinação de formaldeído em gota que foi de 5 ppbv.⁷⁴

A partir dos dados obtidos, o método se apresenta como uma boa alternativa em relação aos métodos já existentes e de referência, como o DNPH, que apresenta um intervalo de trabalho de 0,02-4 ppm.⁹⁸

5.10 Aplicação do método em medidas em ambientes externos e internos

Em um laboratório no departamento de Química Orgânica do Instituto de Química (IQ) da UNESP em Araraquara, do dia 21/09/2022, das 14 horas às 15 horas e 30 minutos, foram realizadas 3 amostragens de ar. Nas amostragens de 30 minutos, o ar atmosférico foi borbulhado a uma vazão de 50 mL min⁻¹, em 500 µL de solução MBTH. Posteriormente as amostras ficaram em repouso por 12 minutos e então 120 µL de solução oxidante FeCl₃/Ác.Sulfâmico foram adicionados. Após 5 minutos a leitura do sinal das amostras foi feita no fotômetro e após a conversão, os resultados obtidos tinham valores entre 24 -27 ppbv.

Horário	Unidades	
	Absorbância	ppbv CH ₂ O (Fotômetro)

	(fotômetro)	
14h	0,066	24
14h30	0,074	26
15h	0,075	27

Tabela 5. Amostragens realizadas no laboratório de Química Orgânica no Instituto de Química da Unesp Araraquara, no dia 21/09/2022.

Fonte: Elaborada pelo autor.

No laboratório de Cromatografia, Figura 22, também foram coletadas 7 amostras durante o dia 09/01/2023 das 09 horas até as 16 horas e 30 minutos, para se avaliar a qualidade do ar interior.

Horário	Unidades Absorbância (fotômetro)	ppbv CH ₂ O (Fotômetro)
9h	0,178	60
9h30	0,197	66
10h	0,168	56
10h30	0,130	44
14h	0,245	81
14h30	0,157	53
15h	0,145	49

Tabela 6. Amostragens realizadas no Laboratório de Cromatografia no Instituto de Química da Unesp Araraquara, no dia 09/01/2023.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram obtidos valores de 44 a 81 ppbv de formaldeído, o que é preocupante pois pode levar a irritações oculares e nasofaríngeas. Como comparação dos resultados obtidos, na literatura de PEREIRA, Elisabete A.(1997), foram feitas análises de aldeído total utilizando um sistema de gomas suspensas.

Local	Horário	Concentração de CH ₂ O (ppbv)
Laboratório	10:30	84
Corredor entre os laboratórios de Analítica e Orgânica	11:20	72
Entrada do Instituto	15:30	50
Biblioteca	20:10	23

Tabela 7. Análise de aldeído total utilizando sistema de gotas suspensas. Tempo de amostragem = 3 minutos e Fluxo de amostragem de 150 mL min^{-1} .¹¹³

Comparando os valores da tabela 6 e da tabela 7 é possível observar que os valores encontrados no laboratório do estudo da literatura e o encontrado nos analisados pelo método desenvolvido utilizado nesse projeto são similares, corroborando assim os resultados encontrados.

Utilizando a mesma metodologia, na parte exterior ao prédio do Departamento de Química Analítica, no dia 12/09/2022 às 14 horas, também foi realizada uma medida que apontou uma concentração de formaldeído de 12 ppbv, Figura 46.



Figura 46. Amostragem realizada no exterior do Departamento de Química Analítica do IQ - UNESP - Araraquara. Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados foram comparados e corroborados pela literatura de *ZHANG, Junfeng* (1994) que realizou 36 amostragens outdoor que resultaram em uma média de $19,12 \pm 10,18$ ppb de formaldeído.¹¹⁷

5.11 Influência do vapor de álcool e ozônio na formação de formaldeído

Na sala de volume de $38,08 \text{ m}^3$ foram colocados os aparelhos citados na **seção 4.19.2** para se realizar os experimentos de identificação de possíveis fontes emissoras de formaldeído. A disposição dos instrumentos na sala corresponde a Figura 47.



Figura 47. Disposição dos equipamentos na sala utilizada para realizar os experimentos.
Fonte: Elaborada pelo autor.

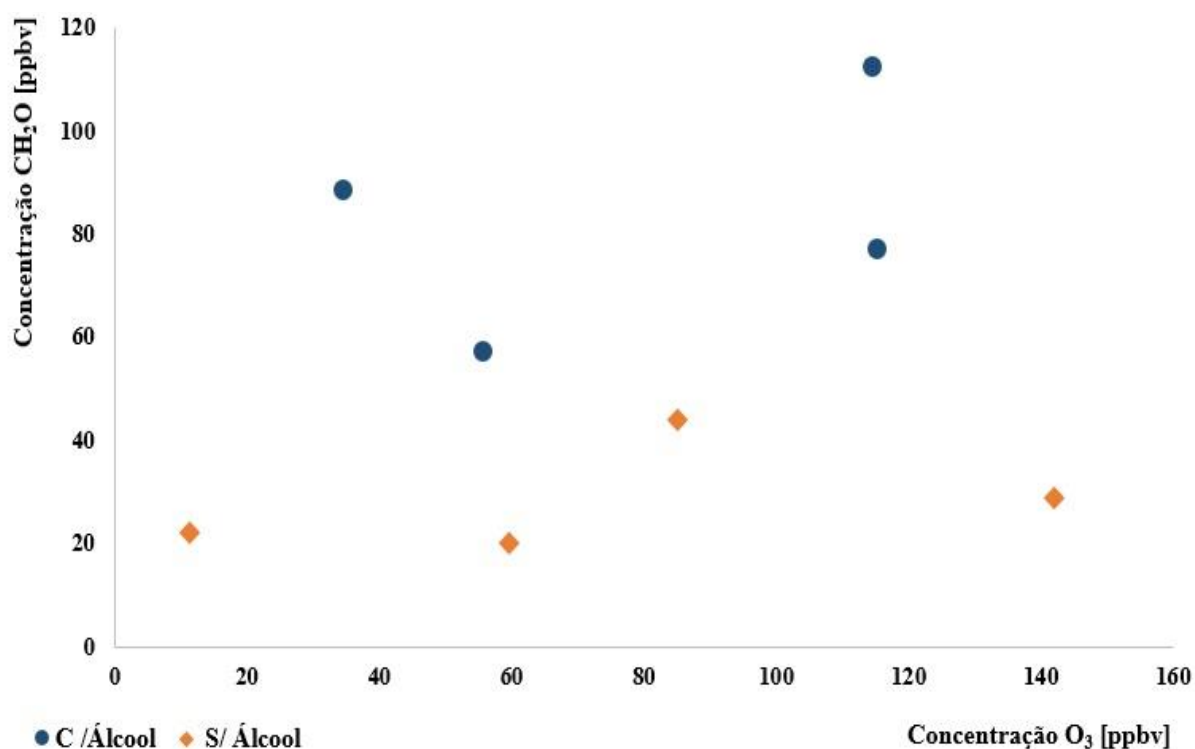


Figura 48. Gráfico de formação de formaldeído a partir de vapor de etanol, em uma faixa de 11-142 ppbv de ozônio.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os dados de concentração de formaldeído em ppbv da Figura 48 foram obtidos substituindo os valores de absorvância na equação da reta do espectrofotômetro. A partir do método utilizando MBTH e pelos dados do gráfico da Figura 48 é possível observar a formação de formaldeído a partir do vapor de álcool e o ozônio contido na sala. Sendo assim em uma

situação real que pode ter diferentes concentrações de ozônio troposférico a reação entre esse e o álcool irá aumentar a concentração ambiente de formaldeído, levando assim a possível intoxicação dos ocupantes do local caso ele esteja fechado. Como apontado na literatura a emissão de formaldeído, aumenta na presença de ozônio.²³

5.12 Influência da umidade na formação de formaldeído.

Na sequência, utilizando a mesma temperatura de 26°C, era de interesse do estudo analisar se havia ou não uma correlação entre a umidade relativa do ar e formação de formaldeído com uma concentração específica de ozônio. O estudo foi conduzido com a intenção de se observar se a umidade implica ou não na formação de formaldeído para que a umidade seja um fator que deve ou não ser levado em consideração ao se realizar análises de formaldeído em atmosfera. Para aumentar e diminuir a umidade relativa do ar foram utilizados um umidificador e um desumidificador. Devido às limitações instrumentais uma concentração de ozônio média de 40 ppbv foi utilizada, tal valor é próximo dos limites aceitáveis por órgãos reguladores internacionais (75 ppb) e próximo aos encontrados de fato nos ambientes indoor ²⁴ (20 ppb), os resultados se encontram na Figura 47.

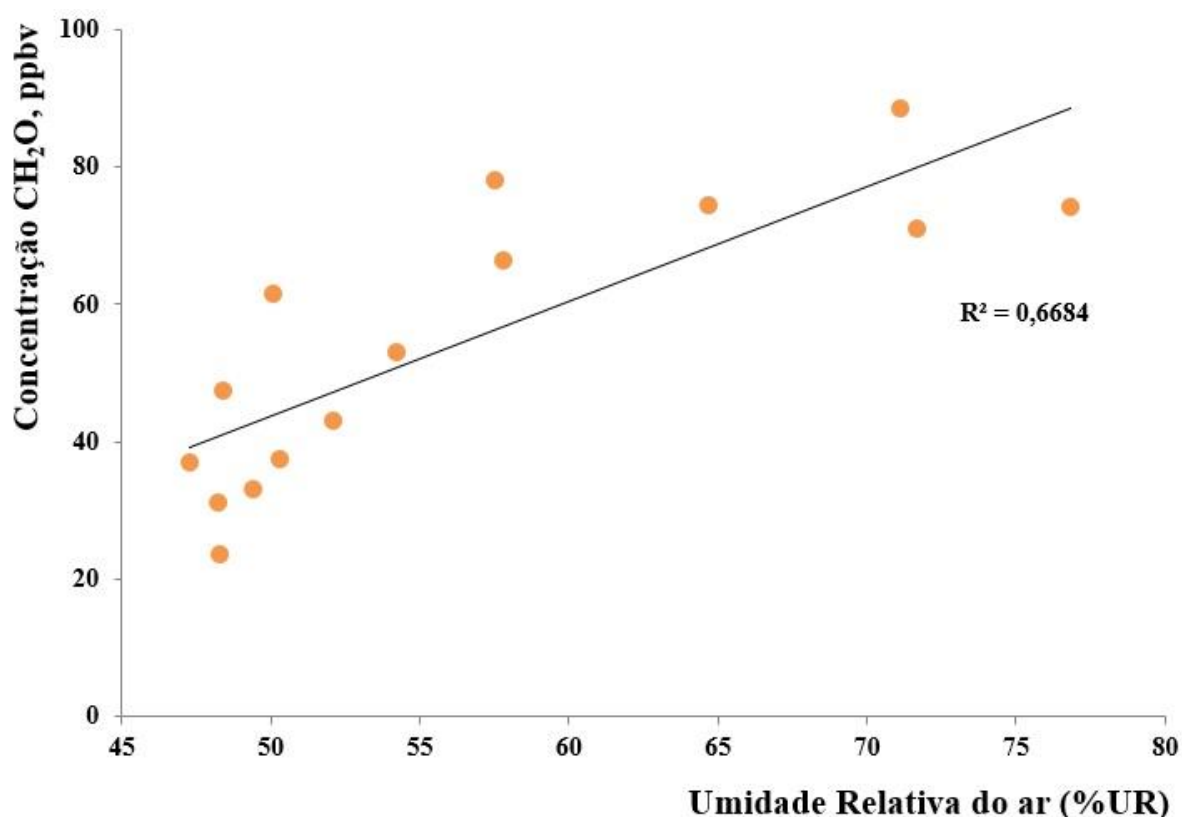


Figura 49. Gráfico de concentração de formaldeído em ppbv, por umidade relativa do ar (%UR).
Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir das 17 amostras obtidas é possível afirmar que a umidade é um fator que influencia fortemente na formação de formaldeído a uma temperatura de 26 °C e com uma média de concentração de ozônio de 40 ppbv. Tal resultado acarreta que além do controle de poluentes

que deve ser realizado internamente, também é necessário observar as flutuações da umidade relativa do ar, pois mesmo que a fonte emissora de formaldeído seja conhecida, os fatores que influenciam na variação da umidade do ar também irão afetar a concentração de formaldeído nos ambientes. A umidade é um fator que influencia na formação de COVs na atmosfera, segundo a literatura corroborando os resultados deste estudo.¹¹⁸

5.13 Influência da temperatura na formação de formaldeído.

Substituindo os valores de absorbância na equação da reta do espectrofotômetro, foi possível obter as concentrações de formaldeído geradas no experimento e verificar sua correlação com a temperatura (Figura 50).

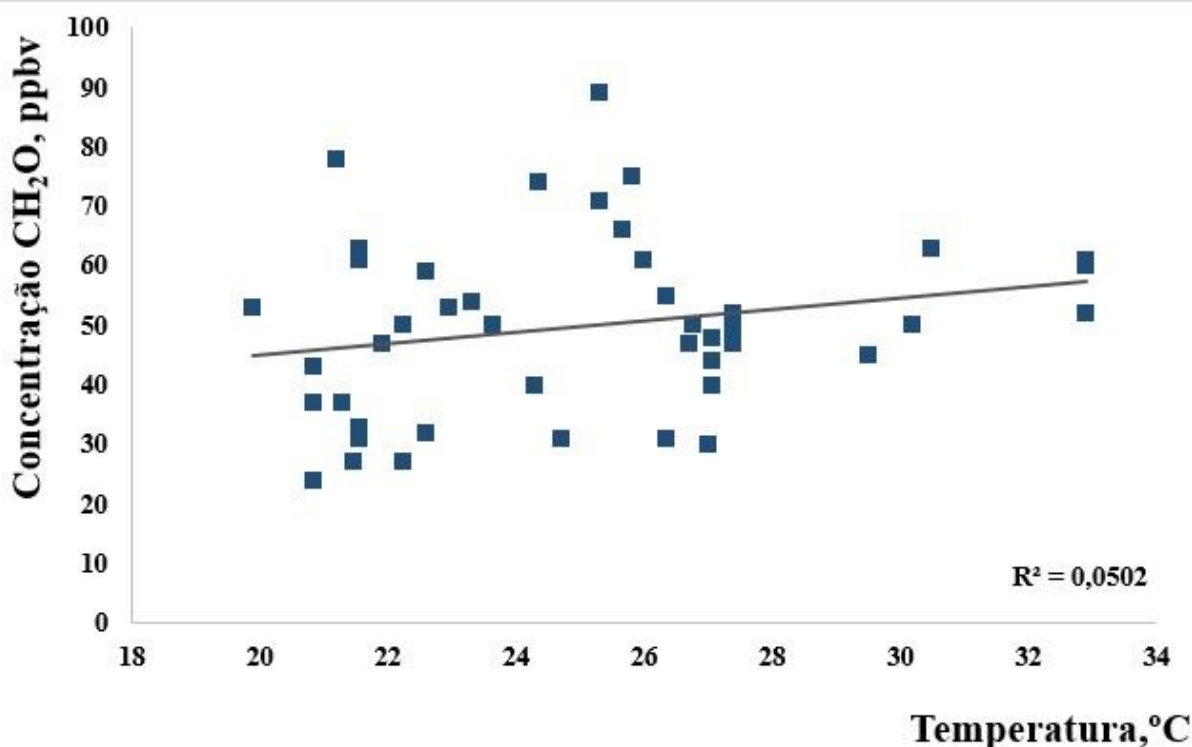


Figura 50. Gráfico de concentração de formaldeído em função da temperatura no intervalo de 19,8 – 33°C, com umidade relativa de $54,49 \pm 8,64$ %UR e 40 ppbv de O₃.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pelo coeficiente de correlação linear, os experimentos apontam que a temperatura no intervalo de 19,8 – 33 °C não influencia de maneira significativa na formação de formaldeído na atmosfera em uma umidade relativa de $54,49 \pm 8,64$ % com uma concentração ambiente de ozônio de 40 ppbv reagindo com álcool. Porém segundo a literatura o aumento considerável da emissão de formaldeído ocorre com o aumento da temperatura.¹⁶ Mas nos experimentos a busca era por verificar a influência da temperatura na formação do formaldeído como produto da reação entre ozônio e o álcool e não a vaporização do formaldeído.

A temperatura também influencia a estabilidade do ozônio. Temperaturas mais altas podem levar a uma maior taxa de reações de destruição do ozônio, como a reação com radicais hidroxila (OH) ou outros oxidantes presentes na atmosfera. Isso pode levar a uma redução na concentração de ozônio.¹¹

Não foram encontrados artigos correlacionando formaldeído, com ozônio e temperatura simultaneamente. Há muitas complicações ao se tentar realizar análises ambientais devido ao baixo controle das variáveis que podem afetar os resultados. Apesar da tentativa de se fixar as variáveis ainda assim ocorrem variações. Sendo assim mais estudos são sugeridos para se verificar a correlação entre a formação de formaldeído em atmosfera a partir de O₃ e COVs, com a temperatura.

6 CONCLUSÃO

O projeto resultou em um novo método analítico para detecção de formaldeído no ar atmosférico. A montagem de um sistema de formação de mistura gasosa padrão de formaldeído foi construído e uma taxa de emissão de $27 \pm 2 \text{ ng min}^{-1}$ a 26°C foi obtida. Acoplado ao sistema de padrão gasoso de formaldeído, uma cubeta com volume estudado de $500 \mu\text{L}$ de MBTH era borbulhada com uma vazão também estudada de 50 mL min^{-1} , para a construção da curva analítica no Espectrofotômetro (método referência) e no Fotômetro (método proposto). Com 30 minutos de amostragem, mais 12 minutos (para a reação entre formaldeído e MBTH) e de 5 minutos para estabilização da coloração após adição de $120 \mu\text{L}$ de solução oxidante, um fotômetro de baixo custo (R\$250,00) pode ser construído e conseguiu obter resultados com um limite de detecção de 7 ppbv e um limite de quantificação de 22 ppbv de formaldeído atmosférico. Enquanto para o espectrofotômetro o valor de LOD foi de 0,6 ppbv e o valor de LOQ de 2 ppbv de formaldeído presente na atmosfera.

A partir do projeto também é possível concluir que a umidade é um fator que influencia fortemente na reação entre o ozônio e vapor de álcool (e de possivelmente outros COVs) na produção de formaldeído em uma temperatura de 26°C , assim como ozônio também é uma fonte de produção de formaldeído ao reagir com os compostos orgânicos voláteis do ar.

Ao utilizar o sistema para realizar medições *in situ*, em uma sala do Departamento de Química Analítica da Unesp foram observados valores de 24 a 81 ppbv de formaldeído, enquanto ao se analisar o ar em um ambiente outdoor foi encontrado o valor de 12 ppbv.

O projeto então resultou em um fotômetro de baixo custo e portátil, utilizando μimpinger bubbler para se analisar formaldeído em ambientes abertos e fechados que se mostra como uma alternativa interessante aos métodos já utilizados.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS PARA DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO

O desenvolvimento de novos métodos e/ou a otimização dos já existentes é de grande interesse, tanto do ponto de vista analítico ambiental quanto do toxicológico, para a determinação de formaldeído em atmosferas. Os principais métodos de análise de aldeídos são baseados em técnicas espectroscópicas¹¹⁹ e cromatografia gasosa¹²⁰. Os métodos que envolvem técnicas espectroscópicas na região do infravermelho geralmente requerem equipamentos com longos caminhos ópticos e não portáteis. Já os métodos convencionais, como HPLC, GC e massas requerem etapas distintas de amostragem e determinação que além de consumir tempo do analista na manipulação da amostra podem ainda contribuir para ampliar os erros da análise, além de ter um custo elevado. O limite de detecção, tempo de amostragem, método de análise laboratorial, reagentes e possibilidades de interferências são os principais fatores de diferenciação entre as técnicas já utilizadas.¹²¹

Por outro lado, a existência de método automatizado, de baixo custo e de fácil operação possibilita ampliar o número de análises e favorecer uma fiscalização efetiva. Uma solução possível é o desenvolvimento de equipamento miniaturizado tanto para as etapas de amostragem quanto para determinação do analito, funcionando à bateria. Um fator limitante neste tipo de análise é a concentração do analito (C_A), que quando é coletado em um amostrador contendo um volume (V) de solução absorvente, geralmente resulta em uma pequena massa do analito (m_A) ocasionando que a concentração do analito (C_A), também seja pequena, devido a correlação a seguir, onde:

$$C_A = m_A/V \text{ (Equação 8)}$$

A alternativa é coletar o gás em um micro volume, o que resulta em uma C_A maior. Atualmente, sob o aspecto analítico, a determinação de micro volumes é factível e já é utilizada em vários equipamentos de análise como o HPLC e a GC. No entanto, o procedimento de amostragem de gás utilizando micro volume de coleta, ainda é pouco explorado. Com o aumento da concentração de C_A outra vantagem inerente do processo é o menor do tempo de amostragem para alcançar uma concentração detectável de analito.

REFERÊNCIAS

- 1 STERLING, Theodor D.; COLLETT, Chris; RUMEL, Davi. A epidemiologia dos. **Revista de Saúde Pública**, [S.L.], v. 25, n. 1, p. 56-63, fev. 1991. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0034-89101991000100012>
- 2 ABNT NBR 16401-1:2019 - **Instalações de ar-condicionado - Sistemas centrais e unitários** - Parte 1: Projeto das instalações. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de normas técnicas, 2008.
- 3 MINISTÉRIO DA SAÚDE - **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**: RESOLUÇÃO-RE Nº 09, DE 16 DE JANEIRO DE 2003 acessado em [:http://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_09_2003.pdf/8ccafc91-1437-4695-8e3a-2a97deca4e10](http://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_09_2003.pdf/8ccafc91-1437-4695-8e3a-2a97deca4e10) no dia 07/05/2021.
- 4 Reporter Linker. **Relatório "Global Formaldehyde Industry"** – Disponível em: https://www.reportlinker.com/p05817774/?utm_source=GNW. Acessado em 31/02/2022.
- 5 Roffael, E. Formaldehyde Release from Particleboard and Other Wood Based Panel; Forest Research Institute Malaysia: **Kuala Lumpur**, 1993.
- 6 Godish, T *et al.* **In Indoor Air Quality Handbook**; 1. Ed. New York: McGrawhill, 2001.
- 7 Pluschke, P. **Indoor Air Pollution**: Part F; Springer. 1. Ed. Berlin, 1996.
- 8 Pizzi, A.; Mittal, K. L. **Handbook of Adhesive Technology**; Marcel Dekker Ltd.: New York, 2003
- 9 WHO. Formaldehyde; Concise International Chemical Assessment Document 40: Geneva, 2002. Disponível em: <http://www.inchem.org>. Acesso em 07/05/2021
- 10 SALTHAMMER, T.; FUHRMANN, F.; KAUFHOLD, S.; MEYER, B.; SCHWARZ, A.. Effects of Climatic Parameters on Formaldehyde Concentrations in Indoor Air. **Indoor Air**, [S.L.], v. 5, n. 2, p. 120-128, jun. 1995. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0668.1995.t01-2-00003.x>.
- 11 Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts Jr. **Atmospheric Chemistry**: Fundamentals and Experimental Techniques; Ed.; John Wiley & Sons; New York, 1986.
- 12 HE, Zhangcan; XIONG, Jianyin; KUMAGAI, Kazukiyo; CHEN, Wenhao. An improved mechanism-based model for predicting the long-term formaldehyde emissions from composite wood products with exposed edges and seams. **Environment International**, [S.L.], v. 132, p. 105086, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2019.105086>.
- 13 SALTHAMMER, Tunga; MENTESE, Sibel; MARUTZKY, Rainer. Formaldehyde in the Indoor Environment. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 110, n. 4, p. 2536-2572, 14 abr. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr800399g>.
- 14 NIOSH. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards: Urea. Disponível em: <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0656.html>. Acesso em: 06 abr. 2022.
- 15 WITTMANN, Otto. Die nachträgliche Formaldehydabspaltung bei Spanplatten. **Holz Als Roh- Und Werkstoff**, [S.L.], v. 20, n. 6, p. 221-224, jun. 1962. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02616050>.
- 16 BANKS, W.B.. Advanced wood adhesives technology. **International Journal Of Adhesion And Adhesives**, [S.L.], v. 15, n. 3, p. 198-199, jul. 1995. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0143-7496\(95\)90002-0](http://dx.doi.org/10.1016/0143-7496(95)90002-0).
- 17 KIM, Sumin. Environment-friendly adhesives for surface bonding of wood-based flooring using natural tannin to reduce formaldehyde and TVOC emission. **Bioresource technology**, v. 100, n. 2, p. 744-748, 2009.
- 18 KELLY, Thomas J.; SMITH, Deborah L.; SATOLA, Jan. Emission rates of formaldehyde from materials and consumer products found in California homes. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 1, p. 81-88, 1999.

- 19 CHANG, John CS e cols. Caracterização e redução das emissões de formaldeído de uma tinta látex de baixo VOC. **Ar interior**, v. 12, n. 1, pág. 10-16, 2002.
- 20 WESCHLER, Charles J.; CARSLAW, Nicola. Indoor Chemistry. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 52, n. 5, p. 2419-2428, 5 fev. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.7b06387>.
- 21 CARSLAW, Nicola. A new detailed chemical model for indoor air pollution. **Atmospheric Environment**, [S.L.], v. 41, n. 6, p. 1164-1179, fev. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.09.038>.
- 22 WOLKOFF, P. et al. Estamos medindo os poluentes internos relevantes?. **Ar interior**, v. 7, n. 2, pág. 92-106, 1997.
- 23 HUANG, Yu; YANG, Zhe; GAO, Zhi. Contributions of Indoor and Outdoor Sources to Ozone in Residential Buildings in Nanjing. **International Journal Of Environmental Research And Public Health**, [S.L.], v. 16, n. 14, p. 2587, 19 jul. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph16142587>
- 24 ACGIH. **TLVs® and BEIs®: Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices**. Cincinnati, OH: ACGIH, 2021.
- 25 NIOSH: **Occupational Health Guideline for Ozone**. September 1978. Disponível em: <https://www.osha.gov/chemicaldata/9>. Acesso em: 11/05/2021.
- 26 WESCHLER, Charles J.; HODGSON, Alfred T.; WOOLEY, John D.. Indoor chemistry: ozone, volatile organic compounds, and carpets. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 26, n. 12, p. 2371-2377, dez. 1992. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es00036a006>.
- 27 WESCHLER, Charles J.; SHIELDS, Helen C.. Potential reactions among indoor pollutants. **Atmospheric Environment**, [S.L.], v. 31, n. 21, p. 3487-3495, nov. 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1352-2310\(97\)00219-7](http://dx.doi.org/10.1016/s1352-2310(97)00219-7).
- 28 CETESB. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2021**. São Paulo, 2022. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2022/10/Relatorio-de-Qualidade-do-Ar-no-Estado-de-Sao-Paulo-2021.pdf> Acesso em: 11/05/2021.
- 29 SHEPSON, PB *et al.* Concentrações atmosféricas e variações temporais de compostos carbonílicos C1 e C3 em duas áreas rurais no centro de Ontário. **Ambiente Atmosférico. Parte A. Tópicos Gerais**, v. 25, n. 9, pág. 2001-2015, 1991.
- 30 WESCHLER, Charles J.; WISTHALER, Armin; COWLIN, Shannon; TAMÁS, Gyöngyi; STRØMTEJSEN, Peter; HODGSON, Alfred T.; DESTAILLATS, Hugo; HERRINGTON, Jason; ZHANG, Junfeng (Jim); NAZAROFF, William W. Ozone-Initiated Chemistry in an Occupied Simulated Aircraft Cabin. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 41, n. 17, p. 6177-6184, 1 ago. 2007. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es0708520>.
- 31 WISTHALER, Armin *et al.* Produtos da química iniciada pelo ozônio em um ambiente simulado de aeronave. **Ciência e Tecnologia Ambiental**, v. 39, n. 13, pág. 4823-4832, 2005.
- 32 PETRICK, L.; DUBOWSKI, Y. Oxidação heterogênea do filme de esqualeno pelo ozônio sob várias condições internas. **Ar interior**, v. 19, n. 5, pág. 381-391, 2009.
- 33 DUNCAN, S. M.; SEXTON, K. G.; TURPIN, B. J.. Oxygenated VOCs, aqueous chemistry, and potential impacts on residential indoor air composition. **Indoor Air**, [S.L.], v. 28, n. 1, p. 198-212, 20 set. 2017. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1111/ina.12422>.
- 34 Condair Ltd. **Healthy air humidity**. The importance of air humidification in hospitals and in outpatient settings. 2007. Disponível em: <https://www.condair.com/m/0/importance-of-health-airhumidity-in-hospitals-1.pdf> Acesso em: 20/05/2021.
- 35 SHU, Shi; MORRISON, Glenn C.. Surface Reaction Rate and Probability of Ozone and Alpha-Terpineol on Glass, Polyvinyl Chloride, and Latex Paint Surfaces. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 45, n. 10, p. 4285-4292, 25 abr. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es200194e>.
- 36 Taylor, S. **Why the fight against COVID-19 must include indoor air humidity**. Building, 2020. Disponível em: <https://building.ca/feature/why-the-fight-against-covid-19-must-includeindoor-air-humidity/>. Acesso em: 20/05/2021.

- 37 HO, W.; HIDY, G. M.; GOVAN, R. M.. Microwave Measurements of the Liquid Water Content of Atmospheric Aerosols. **Journal Of Applied Meteorology**, [S.L.], v. 13, n. 8, p. 871-879, dez. 1974. American Meteorological Society. [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0450\(1974\)0132.0.co;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0450(1974)0132.0.co;2).
- 38 FORTMANN, Roy; KARIHER, Peter; CLAYTON, Russ. **INDOOR AIR QUALITY: RESIDENTIAL COOKING EXPOSURES**. Sacramento, CA. 2001. Disponível em: <https://ww2.arb.ca.gov/sites/default/files/2023-05/FR97-330a.pdf>. Acesso em: 22/05/2021
- 39 BAEK, Sung-Ok; JENKINS, Roger A. Characterization of trace organic compounds associated with aged and diluted sidestream tobacco smoke in a controlled atmosphere—volatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 38, p. 6583-6599, 2004.
- 40 MOORTGAT, Geert K. et al. Photolysis of formaldehyde: relative quantum yields of H₂ and CO in the wavelength range 270–360 nm. **Chemical Physics Letters**, v. 54, n. 3, p. 444-447, 1978.
- 41 ANDERSON, Daniel C.; NICELY, Julie M.; WOLFE, Glenn M.; HANISCO, Thomas F.; SALAWITCH, Ross J.; CANTY, Timothy P.; DICKERSON, Russell R.; APEL, Eric C.; BAIDAR, Sunil; BANNAN, Thomas J.. Formaldehyde in the Tropical Western Pacific: chemical sources and sinks, convective transport, and representation in cam-chem and the ccmi models. **Journal Of Geophysical Research: Atmospheres**, [S.L.], v. 122, n. 20, p. 201-226, 26 out. 2017. American Geophysical Union (AGU). <http://dx.doi.org/10.1002/2016jd026121>.
- 42 SALEH, Inas; EZZO, Aliaa; ABDEL-LATIF, Nasser; MOHAMMED, Atef. Formaldehyde Risk Assessment in Indoor/Outdoor Environment in Cairo, Egypt. **Egyptian Journal Of Chemistry**, [S.L.], p. 0, 22 dez. 2021. Egypts Presidential Specialized Council for Education and Scientific Research. <http://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2021.100935.4691>.
- 43 ALTSHULLER, A_P; MCPHERSON, S. P. Spectrophotometric analysis of aldehydes in the Los Angeles atmosphere. **Journal of the Air Pollution Control Association**, v. 13, n. 3, p. 109-111, 1963.
- 44 CARLIER, Patricia; HANNACHI, H.; MOUVIER, G. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere—A review. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 20, n. 11, p. 2079-2099, 1986
- 45 SOUSA, Francisco W.; CAVALCANTE, Rivelino M.; ROCHA, Camille A.; NASCIMENTO, Ronaldo F.; FERREIRA, Antonio G.. Carbonyl compounds from urban activities and their associated cancer risks: the influence of seasonality on air quality (fortaleza-ce, brazil). **Urban Climate**, [S.L.], v. 13, p. 110-121, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.uclim.2015.03.004>.
- 46 VASCONCELLOS, Pérola C.; CARVALHO, Lilian R. F.; POOL, Cristina S.. Volatile organic compounds inside urban tunnels of São Paulo City, Brazil. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [S.L.], v. 16, n. 6, p. 1210-1216, dez. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-50532005000700019>.
- 47 RODRIGUES, Marina C.; GUARIEIRO, Lílían L.N.; CARDOSO, Manuela P.; CARVALHO, Luiz Souza; ROCHA, Gisele O. da; ANDRADE, Jailson B. de. Acetaldehyde and formaldehyde concentrations from sites impacted by heavy-duty diesel vehicles and their correlation with the fuel composition: diesel and diesel/biodiesel blends. **Fuel**, [S.L.], v. 92, n. 1, p. 258-263, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.023>.
- 48 MEYER, Beat; HERMANN, K. Diurnal variations of formaldehyde exposure in mobile homes. **Journal of Environmental Health**, p. 57-61, 1985.
- 49 CRUMP, Derrick R.; SQUIRE, Richard W.; YU, Chuck W.F.. Sources and Concentrations of Formaldehyde and Other Volatile Organic Compounds in the Indoor Air of Four Newly Built Unoccupied Test Houses. **Indoor And Built Environment**, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 45-55, jan. 1997. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/1420326x9700600106>.
- 50 World Health Organization. **Environmental Health Criteria, No. 89: Formaldehyde**. Geneva: WHO, 1989
- 51 GREEN, Donald J.; BASCOM, Rebecca; HEALEY, Edwin M.; HEBEL, John R.; SAUDER, Larry R.; KULLE, Thomas J.. Acute pulmonary response in healthy, nonsmoking adults to inhalation of formaldehyde and carbon. **Journal Of Toxicology And Environmental Health**, [S.L.], v. 28, n. 3, p. 261-275, nov. 1989. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15287398909531347>.
- 52 OSHA. **Formaldehyde**. Disponível em: <https://www.osha.gov/chemicaldata/377> . Acesso em: 28/05/2021

- 53 ACGIH. **TLVs e BEIs com base na documentação do limite Valores de substâncias químicas e agente físico e biológico, índices de exposição**. ACGIH: Cincinnati, 200
- 54 NIOSH. **Pocket guide to chemical dangers**; 2005-149. NIOSH: Cincinnati, 2005
- 55 HONG, Qianqian; LIU, Cheng; HU, Qihou; ZHANG, Yanli; XING, Chengzhi; OU, Jinping; TAN, Wei; LIU, Haoran; HUANG, Xiaoqing; WU, Zhenfeng. Vertical distribution and temporal evolution of formaldehyde and glyoxal derived from MAX-DOAS observations: the indicative role of voc sources. **Journal Of Environmental Sciences**, [S.L.], v. 122, p. 92-104, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2021.09.025>.
- 56 AYAD, Mohamad M.; ABDELGHAFAR, Mona E.; TORAD, Nagy L.; YAMAUCHI, Yusuke; AMER, Wael A.. Green synthesis of carbon quantum dots toward highly sensitive detection of formaldehyde vapors using QCM sensor. **Chemosphere**, [S.L.], v. 312, p. 137031, jan. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137031>.
- 57 SUN, Lu; LI, Mingxin; CHEN, Linlin; SUN, Xuebao; YANG, Zihui; WANG, Shifa; GU, Wen. A highly sensitive dehydroabiatic acid-based difunctional fluorescent probe for detecting formaldehyde and Ag⁺. **Journal Of Luminescence**, [S.L.], v. 257, p. 119658, maio 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119658>.
- 58 QU, Fengli; PEI, Haimeng; KONG, Rongmei; ZHU, Shuyun; XIA, Lian. Novel turn-on fluorescent detection of alkaline phosphatase based on green synthesized carbon dots and MnO₂ nanosheets. **Talanta**, [S.L.], v. 165, p. 136-142, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2016.11.051>.
- 59 FERUS, Martin; CIHELKA, Jaroslav; CIVIŠ, S. Formaldehyde in the environment–Determination of formaldehyde by laser and photoacoustic detection. **Chemické listy**, v. 102, n. 6, 2008.
- 60 LINDINGER, W.; HANSEL, A.; JORDAN, A.. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research. **International Journal Of Mass Spectrometry And Ion Processes**, [S.L.], v. 173, n. 3, p. 191-241, fev. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0168-1176\(97\)00281-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0168-1176(97)00281-4).
- 61 ZOGKA, Antonia G.; ROMANIAS, Manolis N.; THEVENET, Frederic. Formaldehyde and glyoxal measurement deploying a selected ion flow tube mass spectrometer (SIFT-MS). **Atmospheric Measurement Techniques**, [S.L.], v. 15, n. 7, p. 2001-2019, 5 abr. 2022. Copernicus GmbH. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-15-2001-2022>
- 62 FELTHAM, Emma J; ALMOND, Matthew J; MARSTON, George; LY, Vivienne P; WILTSHIRE, Karen s. Reactions of alkenes with ozone in the gas phase: a matrix-isolation study of secondary ozonides and carbonyl-containing reaction products. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.L.], v. 56, n. 13, p. 2605-2616, nov. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1386-1425\(00\)00368-1](http://dx.doi.org/10.1016/s1386-1425(00)00368-1)
- 63 WAL, J.F van Der; KORF, Ch; KUYPERS, A.T.J.M; NEELE, J. Interference by chemicals in the determination of formaldehyde. *Environment International*, [S.L.], v. 15, n. 1-6, p. 517-524, 1989. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0160-4120\(89\)90070-6](http://dx.doi.org/10.1016/0160-4120(89)90070-6).
- 64 WANG, Xueqin; LI, Yan; LI, Xiaoqi; YU, Jianyong; AL-DEYAB, Salem S.; DING, Bin. Equipment-free chromatic determination of formaldehyde by utilizing pararosaniline-functionalized cellulose nanofibrous membranes. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [S.L.], v. 203, p. 333-339, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.101>
- 65 KENNEDY, Eugene R.; ASHLEY, Kevin. Fourier Transform Infrared Spectrometry/Attenuated Total Reflectance Study of the Reaction of Pentanal and Propanal with 2-(Hydroxymethyl)Piperidine. **Applied Spectroscopy**, [S.L.], v. 46, n. 2, p. 266-272, fev. 1992. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1366/0003702924125401>.
- 66 NIOSH – **Formaldehyde by GC**: 2541. NIOSH, 1994.
- 67 SAWICKI, Eugene.; HAUSER, T. R.; STANLEY, T. W.; ELBERT, Walter.. The 3-Methyl-2-benzothiazolone Hydrazone Test. Sensitive New Methods for the Detection, Rapid Estimation, and Determination of Aliphatic Aldehydes. **Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 33, n. 1, p. 93-96, 1 jan. 1961. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac60169a028>

- 68 HAUSER, T. R.; CUMMINS, R. L.. Increasing Sensitivity of 3-Methyl-2-Benzothiazolone Hydrozone Test for Analysis of Aliphatic Aldehydes in Air. **Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 36, n. 3, p. 679-681, 1 mar. 1964. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac60209a067>.
- 69 FENG, Liang; MUSTO, Christopher J.; SUSLICK, Kenneth S.. A Simple and Highly Sensitive Colorimetric Detection Method for Gaseous Formaldehyde. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 132, n. 12, p. 4046-4047, 10 mar. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja910366p>.
- 70 PRETTO, Angelica; MILANI, Marcio R.; CARDOSO, Arnaldo A.. Colorimetric determination of formaldehyde in air using a hanging drop of chromotropic acid. **Journal Of Environmental Monitoring**, [S.L.], v. 2, n. 6, p. 566-570, 2000. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b003328f>.
- 71 KAWAMURA, Koji; KERMAN, Kagan; FUJIHARA, Mikiro; NAGATANI, Naoki; HASHIBA, Tomohiko; TAMIYA, Eiichi. Development of a novel hand-held formaldehyde gas sensor for the rapid detection of sick building syndrome. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [S.L.], v. 105, n. 2, p. 495-501, mar. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2004.07.010>.
- 72 ALTSHULLER, A. P.; MILLER, D. L.; SLEVA, S. F.. Determination of Formaldehyde in Gas Mixtures by the Chromotropic Acid Method. **Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 33, n. 4, p. 621-625, 1 abr. 1961. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac60172a043>.
- 73 BRITISH STANDARD. **Wood-based panels Determination of formaldehyde release: Part 2** Formaldehyde release by the gas analysis method. European Committee for Standardization, Brussels, 1994. Disponível em: <http://file.yizimg.com/346790/2010121717041621.pdf> . Acesso em: 29/05/2023
- 74 ISO. **16000-3:2022**. ISO, 2022. Disponível em: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:16000:-3:ed-3:v1:en>. Acesso em: 29/05/2021
- 75 SANDNER, Frank; DOTT, Wolfgang; HOLLANDER, Juliane. Sensitive indoor air monitoring of formaldehyde and other carbonyl compounds using the 2,4-dinitrophenylhydrazine method. **International Journal Of Hygiene And Environmental Health**, [S.L.], v. 203, n. 3, p. 275-279, jan. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1078/s1438-4639\(04\)70038-3](http://dx.doi.org/10.1078/s1438-4639(04)70038-3).
- 76 ANDRADE, Jailson B de; TANNER, Roger L. Determination of formaldehyde by HPLC as the DNPH derivative following high-volume air sampling onto bisulfite-coated cellulose filters. **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**, [S.L.], v. 26, n. 5, p. 819-825, abr. 1992. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90242-d](http://dx.doi.org/10.1016/0960-1686(92)90242-d).
- 77 FU, Xingxing; YANG, Piaoyun; XIAO, Xufeng; ZHOU, Di; HUANG, Rui; ZHANG, Xianghui; CAO, Fan; XIONG, Juan; HU, Yongming; TU, Yafang. Ultra-fast and highly selective room-temperature formaldehyde gas sensing of Pt-decorated MoO₃ nanobelts. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 797, p. 666-675, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.145>.
- 78 NUR'AINI, Anafi; OH, Ilwhan. Volatile organic compound gas sensors based on methylammonium lead iodide perovskite operating at room temperature. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 10, n. 22, p. 12982-12987, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c9ra10703g>.
- 79 GU, Fubo; DI, Mengyu; HAN, Dongmei; HONG, Song; WANG, Zhihua. Atomically Dispersed Au on In₂O₃ Nanosheets for Highly Sensitive and Selective Detection of Formaldehyde. **Acs Sensors**, [S.L.], v. 5, n. 8, p. 2611-2619, 30 jul. 2020. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acssensors.0c01074>.
- 80 UMAR, Ahmad; IBRAHIM, Ahmed A.; KUMAR, Rajesh; ALGADI, Hassan; ALBARGI, Hasan; AHMAD, Faheem; ZENG, Wen; AKHTAR, M. Shaheer. α -MnO₂ Nanowires as Potential Scaffolds for a High-Performance Formaldehyde Gas Sensor Device. **Coatings**, [S.L.], v. 11, n. 7, p. 860, 17 jul. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/coatings11070860>.
- 81 CALRIGHT INSTRUMENTS. **Y-300 Formaldehyde**. San Diego, 2022. Disponível em: [formaldehyde-monitor-z-300 \(environmentalsensors.com\)](http://formaldehyde-monitor-z-300.environmentalsensors.com) Acessado em 04/03/2022
- 82 ALVES, Célia A.; ACIOLE, Sullamy Dayse Gomes. Formaldeído em escolas: uma revisão. **Química Nova**, [S.L.], v. 35, n. 10, p. 2025-2039, 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422012001000024>.

- 83 GODISH, T. Formaldehyde exposures from tobacco smoke: a review.. **American Journal Of Public Health**, [S.L.], v. 79, n. 8, p. 1044-1045, ago. 1989. American Public Health Association. <http://dx.doi.org/10.2105/ajph.79.8.1044>.
- 84 NIOSH. **Manual of Analytical Methods (NMAM) 3500: Formaldehyde by VIS**. NIOSH, 1994.
- 85 EPA. **Method TO-11A - Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by HPLC**. Cincinnati, 1999.
- 86 EPA. DETERMINATION OF FORMALDEHYDE AND OTHER ALDEHYDES IN INDOOR AIR. 2004
- 87 EPA - Environmental Protection Agency. **Determination of formaldehyde and other aldehydes in indoor air: Method IP-6A-Active Sampling Using a Solid Adsorbent Trap and Method IP-6C-Passive (Diffusive) Sampler**, EPA: Research Triangle Park, 2004
- 88 CALVERT, J. G.; BAI, Y.; SLANINA, J.; BROWN, R. H.; LI, S. M.; TSUJINO, Y.; GROSSE, H.-J.; DUAN, Y. Q.; JIANG, S.; MOON, K. C.. Local air pollution in fast developing countries (Technical Report). **Pure And Applied Chemistry**, [S.L.], v. 67, n. 8-9, p. 1407-1410, 1 jan. 1995. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1351/pac199567081407>.
- 89 SIGMA ALDRICH. **RAD165**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/supelco/rad165> Acesso em: 30/05/2022
- 90 VILLANUEVA, Florentina; LARA, Sonia; NOTARIO, Alberto; AMO-SALAS, Mariano; CABAÑAS, Beatriz. Formaldehyde, acrolein and other carbonyls in dwellings of university students. Levels and source characterization. **Chemosphere**, [S.L.], v. 288, p. 132429, fev. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132429>.
- 91 HARRIS, Daniel C. **Química Analítica Quantitativa**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.
- 92 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª Ed., Bookman: Porto Alegre, 2002
- 93 SHIMADZU DO BRASIL. **Espectrofotômetro UV-1800**. Disponível em: <https://www.shimadzu.com.br/espectrofotometro-uv-1800> . Acesso em: 10 abr. 2023.
- 94 CROUCH, S.R.; HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A. **Princípios de análise instrumental**, 6ª Ed., Porto Alegre, Bookman, 2009
- 95 PONTES, Aline Santos de. **Desenvolvimento de um fotômetro LED-Vis portátil e microcontrolado por Arduino**. 2014. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.
- 96 ARAÚJO, M. C. U.; SANTOS, S. R. B.; SILVA, E. A.; VÉRAS, G.; LIMA, J. L. F. C.; LAPA, R. A. S.; Um Fotômetro de Fluxo para Análises Clínicas a Base de um Diodo Emissor de Luz Bicolor, **Quím. Nova**. 20, 1997.
- 97 GAIÃO, E. N.; MEDEIROS, E. P.; LYRA, W. S.; MOREIRA, P. N. T.; VASCONCELOS, P. C.; SILVA, E. C.; ARAÚJO, M. C. U. desenvolvimento de um fotômetro multi-led microcontrolado, portátil e de baixo custo. **Química Nova**. 8: 1102, 2005.
- 98 HALL, R.N.; FENNER, G.E.; KINGSLEY, J.D.; SOLTYS, T.J.; CARLSON, R.O. Coherent light emission from GaAs junctions. **Physical Review Letters**. 9: 366, 1962.
- 99 HOLONYAK, N.; BEVACQUA, S. F. Coherent (visible) light emission from Ga(As_{1-x}P_x) junctions. **Applied Physics Letters**. 1: 82, 1962.
- 100 SHENAI-KHATKHATE, Deodatta. III–V Compound Semiconductors: Integration with Silicon-Based Microelectronics. Berlin, Heidelberg: **Springer Berlin Heidelberg**, 2010. 492 p. ISBN 978-3-642-10763-3.
- 101 GHANG, M-H; DAS, D; VARDE,P. V; PECHT, M. Light emittion diodes reliability review. **Microelectronics Reliability**. 52: 762, 2012.
- 102 XIE, W.; GRUB, D. C.; KOBAYASHI, M.; HE, L. GUNSHOR, R. L.; JEON, H.; DING, J.; NURMIKKO, A.V.; HUA, G. C.; OTSUKA, N. Blue and blue/green laser diodes and LED-based display devices. **Journal of Crystal Growth**. 127: 287, 1993
- 103 Mota, F. A. C.; Dissertação de mestrado intitulada: **Desenvolvimento de um fotômetro com fins didáticos**. Universidade Federal do Amazonas (UFAM), Manaus, 2010.
- 104 HANSEN, Warren. **Arduino Projects For Dummies**. New Jersey: For Dummies 2013. 416 p.
- 105 OFFICIAL ARDUINO WEBSITE. Disponível em: <https://www.arduino.cc/>. Acesso em: 10 mar. 2023.

- 106 SHIELD, David. **Arduino Starter Kit Manual**. Creative Commons, 2017
- 107 PINTO, M. C. **aplicação de arquitetura pedagógica em curso de robótica educacional com hardware livre**, Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Informática, UFRJ, 158p, Dissertação de Mestrado, 2011.
- 108 SILVA, J.A. **Arduino-cartilha para programação em C**. Ed. 1.0, 2012.
- 109 CHAVES, A. M.; SILVA, G. **proposta de uma arquitetura de software e funcionalidades para implementação de um ambiente integrado de desenvolvimento para a linguagem PHP**. I Jornada Científica e VI FIPA do CEFET Bambuí /MG, 2008.
- 110 CASARELLA, E. **ambientes integrados de desenvolvimento em linguagem C**. Disponível em <http://linguagemc.com.br/ambientes-integrados-de-desenvolvimento-em-linguagem-c/> Acessado em: abril,2023.
- 111 LODGE, James P. **Métodos de amostragem e análise de ar**. 3. ed. Boca Raton: Routledge, 2017. 784 p.
- 112 SAWICKI, Eugene.; HAUSER, T. R.; STANLEY, T. W.; ELBERT, Walter.. The 3-Methyl-2-benzothiazolone Hydrazone Test. Sensitive New Methods for the Detection, Rapid Estimation, and Determination of Aliphatic Aldehydes. **Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 33, n. 1, p. 93-96, 1 jan. 1961. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac60169a028>
- 113 PEREIRA, Elisabete A. *et al.* **DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO EM AR UTILIZANDO GOTAS SUSPENSAS**. 1997. Dissertação de mestrado. – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1997.
- ¹¹⁴ FARNELL. **LED Yellow, 5 mm**. Disponível em: <https://www.farnell.com/datasheets/1660999.pdf> Acesso em: 30/06/2023
- ¹¹⁵ FARNELL. **Standart LED Red Emitting Colour**. Disponível em: <https://www.farnell.com/datasheets/1498852.pdf> Acesso em: 30/06/2023
- 116 PEREIRA, Elisabete A.; CARDOSO, Arnaldo A.; DASGUPTA, Parnendu K.. Gota suspensa para avaliação de aldeído total no ar interno e externo do ambiente. **Química Nova**, [S.L.], v. 24, n. 4, p. 443-448, ago. 2001. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422001000400003>.
- ¹¹⁷ ZHANG, Junfeng; LIOY, Paul J.; HE, Qingci. Characteristics of aldehydes: concentrations, sources, and exposures for indoor and outdoor residential microenvironments. *Environmental science & technology*, v. 28, n. 1, p. 146-152, 1994.
- 118 BULIAN, Franco; FRAGASSA, Cristiano. VOC emissions from wood products and furniture: a survey about legislation, standards and measures referred to different materials. **Fme Transaction**, [S.L.], v. 44, n. 4, p. 358-364, 2016. Centre for Evaluation in Education and Science (CEON/CEES).
- 119 A POCKARD,. The determination of traces of formaldehyde. **Talanta**, [S.L.], v. 31, n. 10, p. 763-771, out. 1984. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140\(84\)80196-4](http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140(84)80196-4).
- 120 ONUSKA, F.; JANAK, J.; DURAS, S.; KRCMAROVA, M.. Analysis of formaldehyde by gas chromatography using porapak n. **Journal Of Chromatography A**, [S.L.], v. 40, p. 209-212, jan. 1969. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)96649-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673(01)96649-x).
- 121 HESS-KOSA, Kathleen. **Indoor air quality: sampling methodologies**. CRC Press, 2010.