

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Instituto de Química
Campus de Araraquara - SP

JOSÉ LOZANO ARAUJO NETO

DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO ATMOSFÉRICO EM AMBIENTES INTERNOS
A PARTIR DE IMAGENS DIGITAIS

ARARAQUARA – SP
2020

JOSÉ LOZANO ARAUJO NETO

DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO ATMOSFÉRICO EM AMBIENTES INTERNOS
A PARTIR DE IMAGENS DIGITAIS

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

Orientador: Arnaldo Alves Cardoso
Coorientador: João Flávio da Silveira Petrucci

ARARAQUARA – SP
2020

FICHA CATALOGRÁFICA

A658d Araujo Neto, José Lozano
Determinação de formaldeído atmosférico em ambientes
internos a partir de imagens digitais / José Lozano Araujo
Neto. – Araraquara : [s.n.], 2020
77 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química

Orientador: Arnaldo Alves Cardoso

Coorientador: João Flávio da Silveira Petrucci

1. Formaldeído. 2. Amostragem. 3. Química atmosférica.
4. Imagens digitais. 5. Química analítica. I. Título.

JOSÉ LOZANO ARAUJO NETO

DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO ATMOSFÉRICO EM AMBIENTES INTERNOS
A PARTIR DE IMAGENS DIGITAIS

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

Araraquara, 09 de julho de 2020

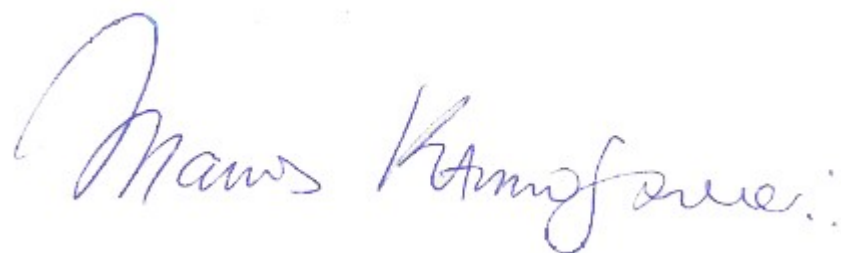
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso
Departamento de Química Analítica/Instituto de Química - UNESP – Araraquara



Raquel Fernandes Pupo Nogueira
Departamento de Química Analítica/Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Marcos Yassuo Kamogawa
Departamento de Química/Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - USP – Piracicaba

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: José Lozano Araujo Neto

Nome em citações bibliográficas: ARAUJO NETO, J. L.; NETO, J. L. A.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Av. Prof. Francisco Degni, 55 - Jardim Quitandinha, Araraquara – SP

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- Graduação em Bacharelado em Química pela Universidade Federal do Amazonas

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

- XXXIX Escola de Verão em Química Prof. José Tércio B. Ferreira – Química e Qualidade de Vida. Minicurso 2: Qualidade do Ar Interior.

- Apresentação em Pôster: Spectrophotometric and spectrofluorimetric determination of atmospheric formaldehyde with 7-amino-4-hydroxynaphtalene-2-sulfonic acid. 42^a Reunião Anual da Semana Brasileira de Química.

Dedico esse trabalho a minha família que sempre me apoiou em todas as minhas decisões.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador pela confiança, amizade, pelos ensinamentos de química e vida.

Aos professores do Departamento por todo o conhecimento repassado.

Aos funcionários do Departamento, Seção Técnica de Pós-Graduação que contribuíram diretamente para esse trabalho.

Aos colegas de trabalho de Grupo pela colaboração e convivência.

À professora Ticiane e Marcelo responsáveis pelo laboratório de Anatomia da Faculdade de Odontologia – Câmpus Araraquara pela disponibilidade e colaboração.

À CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

O formaldeído atmosférico é de grande relevância ambiental devido aos efeitos deletérios à saúde e a qualidade de vida das pessoas, conseqüentemente há a necessidade do desenvolvimento de métodos analíticos que sejam capazes de determinar a sua concentração no ar. Neste trabalho, um método simples, não dispendioso e rápido é descrito possibilitando a medição desse composto *in situ*. O método baseia-se na microamostragem do ar por meio do borbulhamento em uma solução coletora, sob aquecimento. As soluções coletoras de dois corantes xantílicos foram empregadas, a reação com o analito na presença de ácido sulfúrico concentrado formam grupos cromóforos. Os produtos formados apresentam cores, em que a intensidade é proporcional as concentrações de formaldeído atmosférico e determinada por medidas espectrofotométricas e através do processamento de imagens digitais. O sinal analítico é proporcional ao tempo de amostragem e a concentração do analito, portanto variáveis como temperatura, tempo de amostragem, volume de solução coletora, fluxo de amostragem e interferentes atmosféricos. A calibração foi feita usando um sistema padrão gasoso com tubo de permeação com taxa de emissão de $60 \text{ ng}\cdot\text{min}^{-1}$, o que permite obter misturas gasosas contendo diferentes concentrações de analito. O método proposto consegue detectar concentrações a partir de $0,0083$ e $0,0886 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ de formaldeído em ar e foi testado em ambientes internos e externos com distintas concentrações do contaminante, demonstrando sua viabilidade.

Palavras – chave: Formaldeído. Amostragem. Química atmosférica. Imagens digitais. Química analítica.

ABSTRACT

Atmospheric formaldehyde has great environmental relevance due to the harmful effects on people's health and quality of life, consequently there is a need to develop analytical methods that are able to determine its concentration in the air. In this work, a simple, cheap and fast method is described, enabling the measurement of this compound in situ. The method is based on microsampling of the air through bubbling in a collecting solution, under heating. The collector solutions of two xanthylium dyes were used, the reaction with the analyte in the presence of concentrated sulfuric acid forms chromophoric groups. The formed products present colors, which intensity is proportional to the concentrations of atmospheric formaldehyde and determined by spectrophotometric measurements and through the processing of digital images. The analytical signal is proportional to the sampling time and the concentration of the analyte, so variables such as temperature, sampling time, volume of collecting solution, sampling flow and atmospheric interferences. The calibration was done using a standard gas system with a permeation tube with an emission rate of $60 \text{ ng}\cdot\text{min}^{-1}$, which allows to obtain gas mixtures containing different concentrations of analyte. The proposed method is able to detect concentrations starting from 0.0083 and $0.0886 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ of formaldehyde in air and was tested in indoor and outdoor environments with different concentrations of the contaminant, demonstrating its viability.

Keywords: Formaldehyde. Sampling. Atmospheric chemistry. Digital images. Analytical Chemistry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema das reações químicas envolvidas no ciclo do formaldeído troposférico.....	16
Figura 2 - Principais fontes emissoras de poluentes atmosféricos internos encontrados em ambientes domiciliares.....	18
Figura 3 - Reação de formação de formaldeído por alcanos, radical hidroxila e óxido nítrico em atmosfera.....	20
Figura 4 - Reação de formação de formaldeído a partir do isopreno, radical hidroxila e óxido nítrico em atmosfera.....	21
Figura 5 - Processo majoritário de formação de formaldeído atmosférico e relações interna/externa oriundas de trocas de ar.....	22
Figura 6 - Hidrólise da resina ureia-formaldeído gerando formaldeído.....	23
Figura 7 - Reação de condensação do formaldeído com 2,4-dinitrofenilhidrazina levando à formação da hidrazona correspondente.....	27
Figura 8 - Etapas envolvidas na reação de derivatização entre o formaldeído e 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona (MBTH).....	29
Figura 9 - Etapas envolvidas na reação de derivatização entre o formaldeído e 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazol (AHMT).....	30
Figura 10 - Reação de derivatização entre o formaldeído e 2,4-pentanodiona (acetilacetona) levando à formação da 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL).....	31
Figura 11 - Estruturas químicas dos ácidos cromotrópico, J e fenil-J utilizados em derivatizações para determinação de formaldeído.....	31
Figura 12 - Produtos de derivatização hipotéticos das reações entre formaldeído e os reagentes: ácidos cromotrópico, J e fenil-J.....	32
Figura 13 - Modelos de cores: a) aditivo (RGB) b) subtrativo (CMYK).....	34
Figura 14 - Modelos de cores: a) HSV b) HSI.....	34
Figura 15 - Materiais de referências empregados na investigação de análises gasosas e suas respectivas desvantagens.....	36
Figura 16 - Classificação das técnicas de preparo de misturas padrão gasosas.....	38
Figura 17 - Design do tubo de permeação empregado.....	39
Figura 18 - Esquema do sistema de geração da atmosfera padrão de formaldeído.....	42
Figura 19 - Microimpinger desenvolvido nas configurações para: a) coleta em misturas padrões gasosas. b) coleta de amostras reais.....	43

Figura 20 - Montagem com aquecimento pela resistência microtubular	44
Figura 21 - a) Caixa circular alimentada pela fonte de 12V usada captura das imagens digitais. b) Imagem capturada da placa de Elisa adaptada contendo os spots de solução cromóforas e respectivo branco analítico.....	46
Figura 22 - Espectro de absorção entre 800 a 400 nm do produto de derivatização entre formaldeído (0,2 mg.mL ⁻¹) e ácido J (0,2%) em H ₂ SO ₄ com variação do volume de água entre 3 a 8 mL.....	49
Figura 23 - Espectro de absorção entre 900 a 400 nm do produto de derivatização entre formaldeído (0,2 mg.mL ⁻¹) e ácido J em H ₂ SO ₄ (0,2%) com variação do volume de ácido J entre 1 a 3 mL e solvatação por H ₂ O.	50
Figura 24 - Espectro de absorção entre 800 a 400 nm do produto de derivatização entre formaldeído (7,5 µg.mL ⁻¹) e ácido J (0,2%) em H ₂ SO ₄ com variação do volume de acetato de amônio aquoso (50%) entre 9 a 13 mL.....	51
Figura 25 - Espectro de absorção entre 800 a 400 nm do produto de derivatização entre formaldeído (7,5 µg.mL ⁻¹) e ácido J em H ₂ SO ₄ (0,2%) com variação do volume de acetato de amônio aquoso (30%) entre 9 a 17 mL.....	52
Figura 26 - Espectro de absorção entre 800 a 400 nm do produto de derivatização entre formaldeído (7,5 µg.mL ⁻¹) e ácido J em H ₂ SO ₄ (0,2%) com variação do volume do ácido J entre 1,5 a 3,0 mL e solvatação em acetato de amônio (30%).....	53
Figura 27 - Espectro de varredura entre 900 a 400 nm do produto de derivatização entre formaldeído (7,5 µg.mL ⁻¹) e ácido J em H ₂ SO ₄ (0,2%) com variação do volume do EtOH PA (750 µg.mL ⁻¹) entre 0 a 1,0 mL e solvatação em acetato de amônio (30%).	55
Figura 28 - Espectro de varredura entre 900 a 400 nm do produto de derivatização entre formaldeído (7,5 µg.mL ⁻¹) e ácido J em H ₂ SO ₄ (0,2%) com variação do volume de acetaldeído (750 µg.mL ⁻¹) entre 0 a 1,0 mL e solvatação em acetato de amônio (30%).	56
Figura 29 - Medidas de absorbância em 580 nm relativas ao produto de derivatização com o ácido cromotrópico em diferentes temperaturas (40 a 90 °C) amostradas durante 60 min e vazão de 400 mL.min ⁻¹	57
Figura 30 - Medidas de absorbância em 580 nm relativas ao produto de derivatização com o ácido cromotrópico em diferentes tempos de amostragem (30 a 180 min) amostradas sob 60 °C e vazão de 400 mL.min ⁻¹	58

Figura 31 - Medidas de absorvância em 580 nm relativas ao produto de derivatização com o ácido cromotrópico em diferentes vazões de amostragem (100 a 400 mL.min ⁻¹) amostradas sob 60 °C e durante 60 min.....	59
Figura 32 - Curva de calibração para diferentes concentrações de soluções de formaldeído aquoso obtida por medida espectrofométrica em $\lambda=580$ nm.	60
Figura 33 - Curva de calibração para diferentes concentrações de soluções de formaldeído aquoso obtida pela digitalização de imagens relativas ao canal verde do RGB.....	60
Figura 34 - Curva de calibração de formaldeído utilizando o sistema gerador de atmosfera padrão avaliadas por espectrofometria em 580 nm. Vazão de amostragem de 150 mL.min ⁻¹ e tempo de amostragem de 60 minutos.....	61
Figura 35 - Curva de calibração de formaldeído utilizando o sistema gerador de atmosfera padrão avaliada pela imagens digitais relativas ao canal verde do RGB. Vazão de amostragem de 150 mL.min ⁻¹ e tempo de amostragem de 60 minutos....	62
Figura 36 - a) Esquema do sistema de amostragem b) Sistema para amostras de formaldeído em sistemas fechados.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeitos do curto período de exposição do formaldeído em humanos.	23
Tabela 2 – Valores regulamentados para formaldeído atmosférico ocupacional e residencial e seus respectivos tempos de exposição.	25
Tabela 3 – Figuras de mérito analítico do método proposto por espectrofotometria e imagens digitais.	63
Tabela 4 – Valores de concentrações de formaldeído atmosférico obtidos por microamostragem/análise espectrofotometria e imagens digitais e sistema de costas suspensas.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AHMT	4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol
CO	Monóxido de carbono
COVs	Compostos orgânicos voláteis
DDL	3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina
DNFH	2,4-dinitrofenilhidrazina
EtOH	Solução de etanol
Fa	Fração da mistura padrão
H₂SO₄	Ácido sulfúrico concentrado 95-97%
LED	Light emitting diode
MBTH	3-metil-2-benzotiazolina hidrazona
NO₂	Dióxido de nitrogênio
OMS	Organização mundial de saúde
OPEP	Organização dos países exportadores de petróleo
ppbv	Parte por bilhão por volume
ppm	Partes por milhão
RGB	Sistema de cores vermelho, verde e azul
SO₂	Dióxido de enxofre
UA	Unidades de absorvância
UV	Radiação eletromagnética na faixa do ultravioleta

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
1.1.	Poluição Atmosférica	15
1.2.	Poluição atmosférica de ambientes internos	16
1.1.1.	Efeitos da poluição atmosférica interna na saúde humana	17
1.1.2.	Fontes emissoras internas	18
1.3.	Formaldeído atmosférico	19
1.3.1.	Fontes emissoras de formaldeído em ambientes externos	19
1.3.2.	Fontes emissoras internas	22
1.3.3.	Impactos do formaldeído atmosférico na saúde humana	23
1.3.4.	Regulamentação das concentrações de formaldeído atmosférico interno	24
1.4.	Imagens digitais	33
1.5.	Misturas gasosas padrões	35
1.5.5.	Método de permeação	39
1.5.2.	Microamostragem líquida de gases	40
2.	OBJETIVOS	41
3.	PARTE EXPERIMENTAL	42
3.1.	Materiais e métodos	42
3.1.1.	Preparação da mistura gasosa padrão de formaldeído	42
3.1.2.	Microamostragem de formaldeído gasoso	43
3.1.3.	Determinação do formaldeído atmosférico	45
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1.	Estudos preliminares	47
4.2.	Atuação da água como solvente após a reação entre o formaldeído e ácido J	48
4.2.1.	Estudo da variação do volume de água	48
4.2.2.	Estudo da variação volume da solução de ácido J	49
4.3.	Atuação da solução de acetato de amônio como diluente após a reação entre o formaldeído e ácido J	50
4.3.1.	Estudo da variação do volume de acetato de amônio	50
4.3.2.	Estudo da variação volume da solução de ácido J	52
4.3.3.	Estudo da influência de interferentes na reação entre o ácido J e formaldeído	53

4.3.3.1. Estudo da influência do etanol na reação de derivatização entre o formaldeído e ácido J.....	54
4.3.3.2. Estudo da influência do acetaldeído na reação de derivatização entre o formaldeído e ácido J.....	55
4.4. Variação das condições de amostragem de coleta com microimpinger	57
4.5. Preparação da curva de calibração para determinação de formaldeído atmosférico	59
4.5.1. Preparação da curva de calibração com o gerador de atmosfera padrão para determinação de formaldeído atmosférico.....	61
4.6. Análises de amostras reais	63
5. CONCLUSÕES	67
5.1. Perspectivas futuras	67
6. Referências bibliográficas	68

1. Introdução

1.1. Poluição Atmosférica

Poluição atmosférica consiste basicamente em qualquer condição atmosférica em que as substâncias estão presentes em concentrações superiores aos níveis normais para causar um efeito negativo aos homens, animais, vegetação ou materiais. Entendesse por substâncias, componentes naturais ou antropogênicos capazes de permanecerem em suspensão como gases, líquidos ou partículas sólidas (DIEMINGER et al., 1986) (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Segundo o CONAMA (2020), poluição atmosférica pode ser definida como qualquer forma de matéria ou energia com intensidade, concentração, tempo ou características que possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e a qualidade de vida da comunidade.

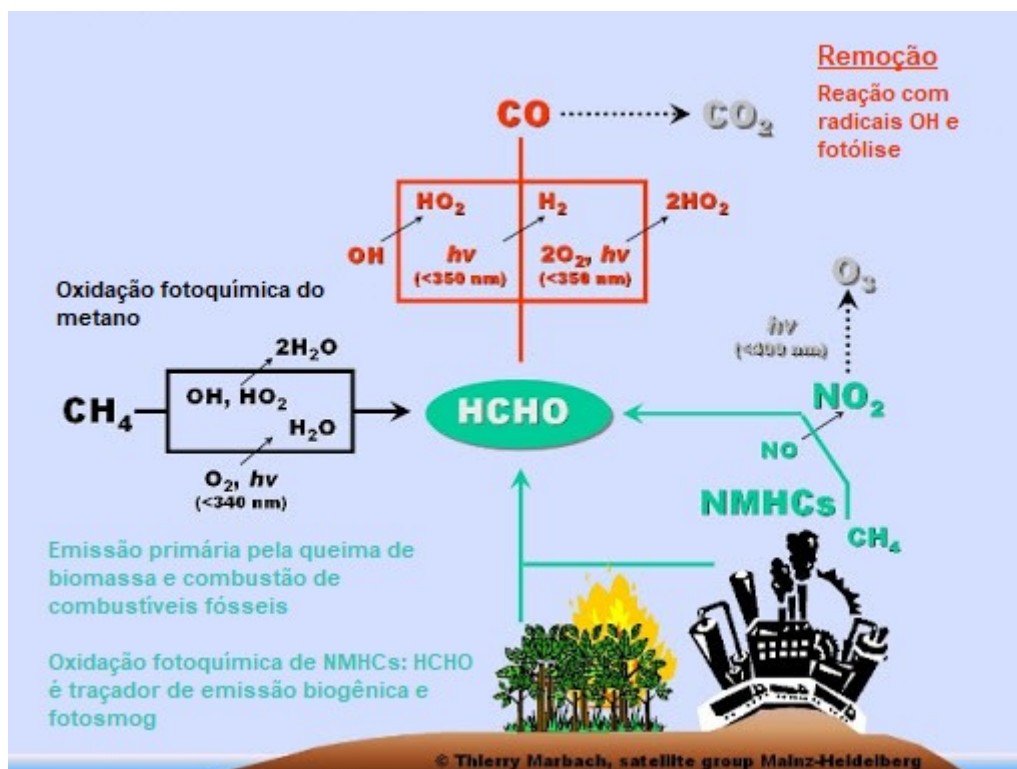
A poluição atmosférica traz prejuízos não somente à saúde e à qualidade de vida das pessoas, mas também acarretam maiores gastos do Estado, decorrentes dos aumentos de número de atendimentos e internações hospitalares, além do uso de medicamentos, custos esse que poderiam ser evitados com a melhoria da qualidade do ar em centros urbanos (CONAMA, 2020).

Os poluentes atmosféricos são comumente classificados em duas categorias: os poluentes primários que são emitidos pra atmosfera diretamente das suas fontes emissoras e poluentes secundários relativo aos poluentes formados na atmosfera a partir de reações entre outros poluentes atmosféricos e gases atmosféricos, como por exemplo os compostos que formam o smog fotoquímico. Estas reações fotoquímicas envolvem diferentes compostos como monóxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂) e compostos orgânicos voláteis (COVs) (Figura 1) produzindo ozônio e outras espécies orgânicas oxigenadas como ácido fórmico e formaldeído. (HARROP, 2003) (EEA, 2020) (MANAHAN, 2013).

As fontes emissoras desses poluentes atmosféricos podem ser naturais, como incêndios florestais, vulcões, tempestades de areia ou o tráfego veicular em vias não pavimentadas que resulta na ressuspensão de partículas do solo. Fontes antropogênicas são oriundas das atividades humanas, como emissões veiculares e

industriais resultantes de processos de combustão de materiais ricos em carbono não oxidado como combustíveis fósseis (MORAND; MAESANO, 2004) (IARC, 2016).

Figura 1 - Esquema das reações químicas envolvidas no ciclo do formaldeído troposférico.



Fonte: Editado <http://satellite.mpic.de/hcho.htm> Acessado em: 02 junho 2020.

1.2. Poluição atmosférica de ambientes internos

Poluição atmosférica de ambientes internos é resultado de processos de geração e/ou transporte de poluentes externos para os ambientes internos. Este tipo de poluição afeta a qualidade de vida de pessoas em locais como: escolas, escritórios, indústrias, residências, minas e túneis (HEINSOHN; CIMBALA, 2003).

Após a década de 70, houve um aumento significativo do preço de combustíveis fósseis pela diminuição na produção de petróleo. A política de controle da produção e conseqüentemente dos preços do petróleo foi estabelecido pela Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) após conflitos na maior região produtora, o Oriente Médio. O elevado preço estimulou uma tendência global em prol da conservação de energia produzida na sua maior parte pela queima de combustíveis fósseis (CARMO; PRADO, 1999) (DAMAS, 2017).

Nos países industrializados, as construções eram climatizadas por aquecedores e condicionadores de ar com grande consumo de energia elétrica, que por sua vez era gerada via queima de combustíveis fósseis (GODISH, 1989). Os novos padrões

de arquitetura procuraram minimizar o uso de equipamentos de controle térmico selando as construções, o que reduziu as trocas de ar. Contudo, passou despercebido que isto resultaria em piora da qualidade do ar interno, visto que a baixa taxa de renovação do ar acarreta o aumento de concentração média de diversos compostos gasosos ao ponto de serem considerados poluentes atmosféricos (CARMO; PRADO, 1999) (LANDRIGAN; ETZEL, 2013).

A ventilação com trocas de ar é um dos principais fatores que influenciam na concentração dos poluentes em ambientes. As trocas de ar são fundamentais para dispersar os poluentes internos e manter equilibrada com o exterior a umidade relativa umidade interna, evitando o aumento excessivo que pode contribuir para o crescimento de fungos. Por outro lado, a concentração de poluentes externos deve ser considerada ao promover trocas de ar (HEALTH CANADA, 2020).

1.1.1. Efeitos da poluição atmosférica interna na saúde humana

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2020) a concentração de poluentes internos podem ser de 2 a 5 vezes, e ocasionalmente até 100 vezes, maiores que a concentração de poluentes externos. No Reino Unido e Estados Unidos estima-se que 15 bilhões de euros e 38 bilhões de dólares, respectivamente sejam perdidos devido à produtividade reduzida no trabalho e doenças causadas pela má qualidade do ar interno (CENTRE FOR MENTAL HEALTH, 2011, FISK; DOUGLAS BLACK, 2012, FISK et al., 2012 apud MUJAN et al., 2019, p. 646).

Os efeitos da poluição do ar são mais preocupantes quando tratam de ambientes internos tendo em vista o atual estilo de vida do homem moderno. As principais atividades do homem são feitas em cerca de 90% do seu tempo diário em ambientes internos, impactando a qualidade de vida de seus ocupantes, na produtividade dos trabalhadores e aprendizagem dos alunos (ALMEIDA-SILVA et al., 2014).

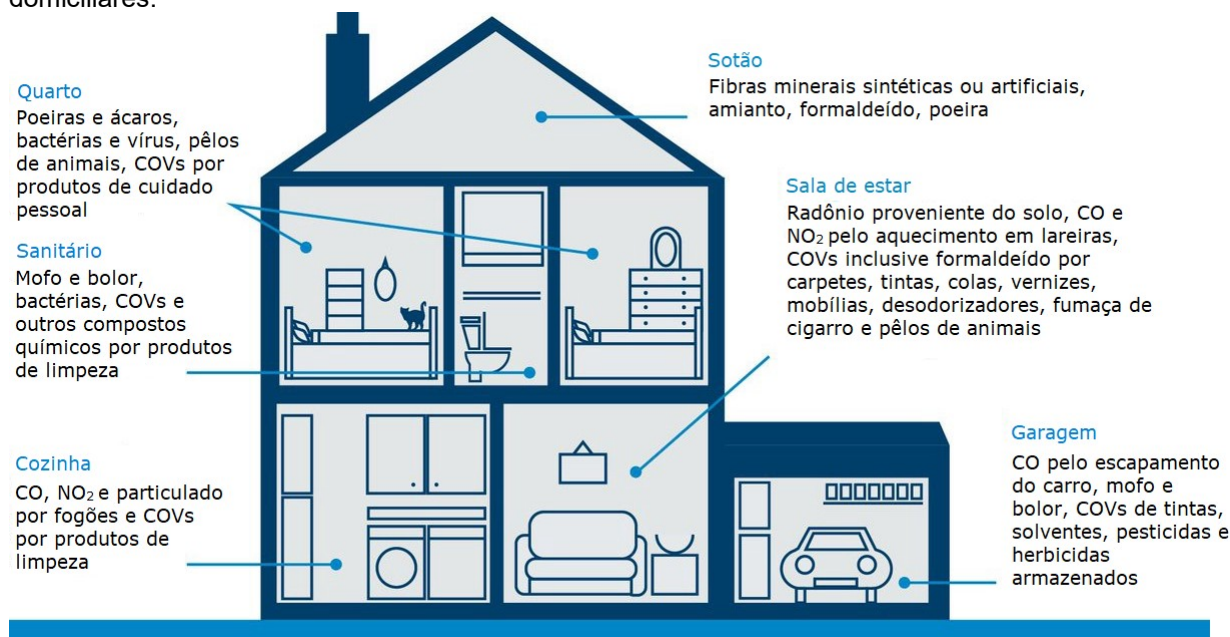
Em decorrência do tempo de permanência nos locais contaminados, seus ocupantes são afetados pela síndrome dos edifícios doentes, sendo o termo “doentes” relativo às construções e não necessariamente aos seus ocupantes, visto que o conjunto de sintomas respiratórios e neurológicos, como dores de cabeça, fadiga, irritação de pele, olhos e mucosas, desenvolvidos por esses indivíduos são

decorrentes do tempo de permanência nestes ambientes (ZELIGER, 2011) (NORBÄCK, 2009) (SCHIRMER et al, 2011).

1.1.2. Fontes emissoras internas

Os poluentes internos têm como fontes emissoras principais: carpetes, móveis de madeira MDF, tintas, processos de aquecimento por combustão, produtos químicos de limpeza e de cuidado pessoal, pesticidas (Figura 2). A principal classe dos poluentes internos são os compostos orgânicos voláteis (COVs), um conjunto espécies químicas que evaporam ou sublimam a partir das respectivas fases líquidas ou sólida. Essa característica relaciona-se com suas altas pressões de vapor, que por sua vez permite alcançar elevadas concentrações nas proximidades das fontes emissoras (HICKLIN et al., 2018).

Figura 2 - Principais fontes emissoras de poluentes atmosféricos internos encontrados em ambientes domiciliares.



Fonte: Editado <https://medium.com/@AirmidHealth/air-pollution-not-just-an-outdoors-problem-ece46cb6a775> Acessado em: 28 janeiro 2020.

Os COVs são emitidos por fontes poluentes internas ou liberados pelos seus ocupantes de forma endógena ou exógena. Diferentes estudos buscam avaliar a emissão resultante de atividades humanas a partir da preparação de alimentos, limpeza da casa, aquecimento residencial e até produtos metabólicos da respiração (WANG et al., 2018) (TANG et al., 2016) (STÖNNER et al., 2018). A taxa de emissão a partir de produtos de limpeza está diretamente relacionada com as atividades

humanas, pois desodorizantes sanitários e pedras de naftalinas emitem constantemente COVs, enquanto vela aromáticas, incensos, desodorizantes na forma de sprays e detergentes possuem suas taxas de emissão altas durante um curto espaço de tempo com um ligeiro decaimento da liberação dos COVs (SALTHAMMER; UHDE, 2009) (DINH et al., 2015).

Os COVs possuem diferentes funções nas embalagens de produtos usados na forma de spray cosméticos e de limpeza, como preservantes, fragrâncias e principalmente solventes, sendo uma menor parcela correspondente aos agentes emulsificantes e umectantes. Na indústria de adesivos para o uso em ambientes, os COVs são utilizados como solventes, fragrâncias e preservantes, entretanto nos adesivos termicamente resistentes os COVs são responsáveis pelas funções anticongelantes (BiPRO, 2002).

A forma de emissão indireta destes COVs ocorre pelo efeito adsorvente coletor sobre superfícies de materiais mediante o equilíbrio resultante da presença de destes poluentes em alta concentração na fase gasosa. Todos os materiais presentes em ambientes internos interagem com os poluentes atmosféricos e os processos físico-químicos envolvidos são: difusão pela camada limite, sorção de superfície, difusão interna e sorção interior (HANSSON; STYMNE, 2002). Desta forma os COVs tendem a ser sorvidos pelos materiais internos e são acumulados nestas superfícies, caso a emissão do composto se mantenha continuamente e favoreça o aumento de sua concentração na fase gasosa. Quando cessa a emissão primária dos compostos há o decaimento das concentrações em fase gasosa, então inicia-se o processo de reemissão destes compostos acumulados previamente. Desta maneira, pode haver o aumento do período de exposição aos contaminantes mesmo na ausência da fonte primária do composto (POPA; HAGHIGHAT, 2002).

1.3. Formaldeído atmosférico

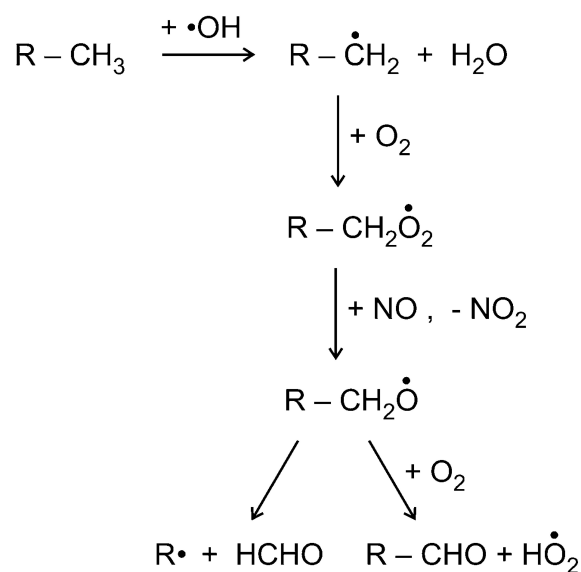
1.3.1. Fontes emissoras de formaldeído em ambientes externos

Dentre os COVs, o formaldeído acaba sendo muito estudado em ambientes externos, devido à sua existência onipresente na atmosfera. Sua principal fonte é a formação na atmosfera como produto da oxidação fotoquímica de quase todos os hidrocarbonetos (Figura 3). É também um composto de origem biogênico decorrente da fisiologia das plantas e conseqüentemente, emitido diretamente nos processos de trocas gasosas entre a planta e a atmosfera. Em função das trocas gasosas entre os

ambientes externos e internos também é relevante compreender as fontes emissoras externas.

Segundo estudos, as concentrações médias deste composto variam entre 1 a 70 ppbv em áreas urbanas ao redor do mundo, 0,1 a 10 ppbv em áreas rurais e 5 a 140 ppbv em áreas internas (NOGUEIRA et al., 2014) (CUSTÓDIO et al., 2010) (PINTO; SOLCI, 2007) (ALTEMOSE et al., 2015) (TORRE et al., 2015) (MARCHAND et al., 2008) (HWANG et al., 2017) (MORKNOY et al., 2010) (SANTANA et al., 2019) (MADUREIRA et al., 2015).

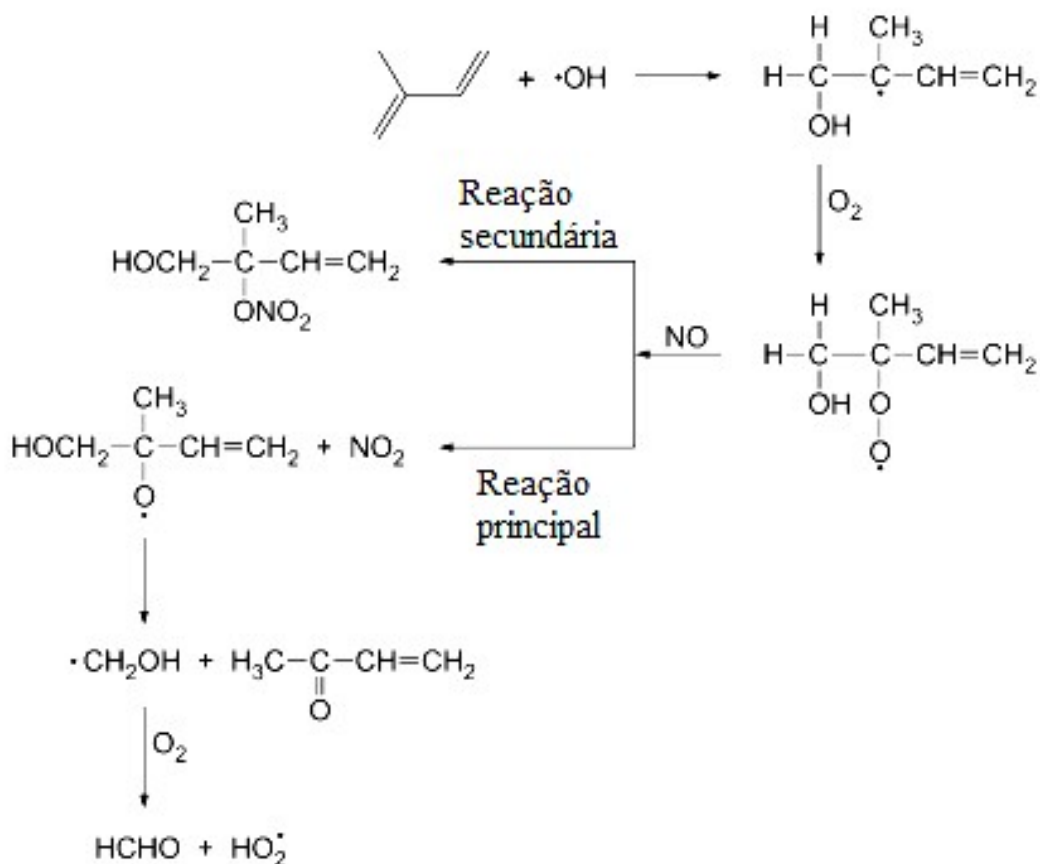
Figura 3 - Reação de formação de formaldeído por alcanos, radical hidroxila e óxido nítrico em atmosfera.



Fonte: Seinfeld & Pandis (2006, p. 264-266).

As emissões de origem biogênicas secundárias de formaldeído resultam das reações atmosféricas que envolvem compostos como o isopreno, monoterpenos, sesquiterpenos e compostos oxigenados, com o ozônio ou radicais hidroxila e nitrato. Estas reações apresentam um importante papel na química da baixa troposfera (GROSJEAN et al., 1993) (Figura 4).

Figura 4 – Reação de formação de formaldeído a partir do isopreno, radical hidroxila e óxido nítrico em atmosfera.



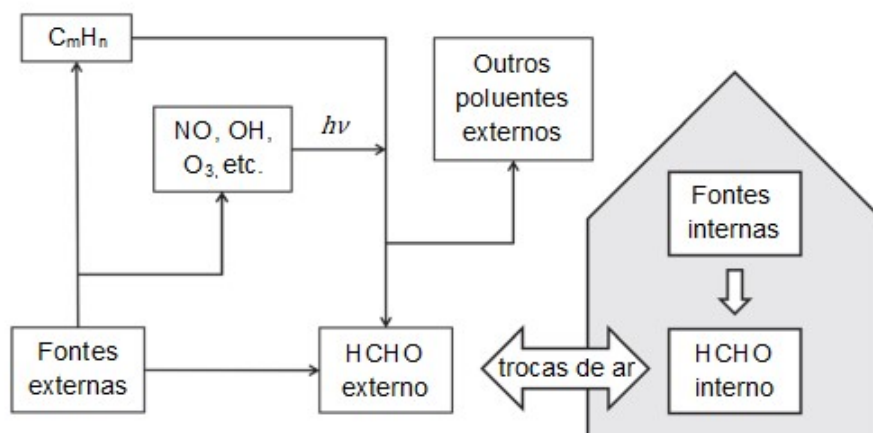
Fonte: Editado Seinfeld & Pandis (2006, p. 290-291).

As fontes de formaldeído observadas em atmosferas urbanas são de emissões primárias que ocorrem durante a combustão de combustíveis fósseis e álcool combustível. Porém a maior quantidade de formaldeído é resultante de fontes secundárias pela reação em fase gasosa entre os COVs e radicais hidroxila provenientes de reações fotoquímicas com ozônio. (SEINFELD; PANDIS, 2006).

A contribuição do formaldeído presente na atmosfera externa que é levado para o interior de ambientes internos depende de diferenças de concentração entre estes ambientes. É também conhecido que existem mecanismos envolvendo reações fotoquímicas de formação secundária de formaldeído em atmosfera interna. Esta química é constituída por reações envolvendo os radicais hidroxila, hidroperoxila, peroxi-orgânicos, nitrato, COVs e O_3 (WESCHLER & CARSLAW, 2018). Desta forma a concentração de formaldeído no ambiente é resultado da produção do formaldeído pelas reações atmosféricas em ambientes internos, da entrada de formaldeído do

ambiente externo na sua maior parcela a emitida diretamente pela superfície dos materiais que utilizam formaldeído como matéria prima (Figura 5).

Figura 5 – Processo majoritário de formação de formaldeído atmosférico e relações interna/externa oriundas de trocas de ar.



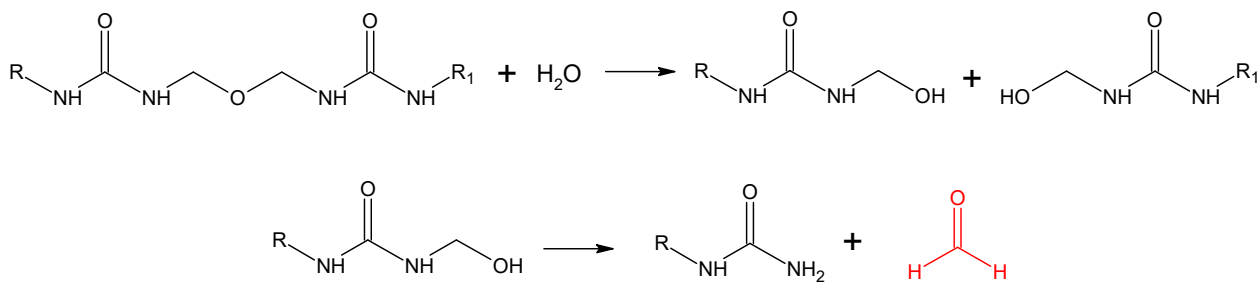
Fonte: Editado Salthammer (2013, p. 3326).

1.3.2. Fontes emissoras internas

A produção global que ultrapassa 1 bilhão de quilogramas é reflexo da utilização de formaldeído como matéria prima em vários materiais, como colas, tintas, como preservante em laboratórios médicos, como fluido de embalsamento e esterilizante. Além disso, é empregado na produção de resinas ureia-formaldeído, fenol-formaldeído e melamina-formaldeído que por sua vez são usadas na fabricação de espumas de isolamento, compensados de madeira e tratamento têxteis comuns nos diferentes objetos e materiais de ambientes internos (MANAHAN, 2016).

O potencial dessas resinas em emitir resíduos gasosos do formaldeído deve-se à incompleta polimerização durante o processo de produção (Figura 6). Conseqüentemente, grandes esforços têm sido feitos para reduzir essas emissões de formaldeído pela redução do uso de formaldeído e/ou substituição por outras substâncias (SALTHAMMER; UHDE, 2009). Em ambientes internos os cigarros também são outra fonte deste composto, uma vez que são gerados a partir da queima sacarídeos presentes no tabaco, como açúcares e celulose (BAKER, 2006).

Figura 6 – Hidrólise da resina ureia-formaldeído gerando formaldeído.



Fonte: Editado Salthammer; Uhde (2009, p. 312).

1.3.3. Impactos do formaldeído atmosférico na saúde humana

A alta solubilidade de formaldeído em água causa uma rápida absorção nos tratos respiratórios e gastrointestinal. Seguidamente pode ser oxidado para formar formiato e exalado como gás carbônico ou incorporado às matrizes biológicas. O próprio formaldeído é um metabólito humano produzido em pequenas quantidades a partir do metanol por meio da ação da enzima álcool desidrogenase (SALTHAMMER et al., 2010).

Apesar de ser amplamente utilizado, o formaldeído é classificado como carcinogênico segundo a International Agency for Research on Cancer (IARC) (2012) estando associado principalmente ao câncer na nasofaringe e no pulmão e possivelmente, a leucemia. Inflamações no tecido pulmonar por meio do stress oxidativo são consequentes da inalação do formaldeído (FRANCO et al., 2011).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS) (2010), a exposição a 0,38 mg.m⁻³ durante 4 horas é suficiente para provocar a irritação dos olhos em humanos, enquanto o aumento da frequência no piscar de olhos e a vermelhidão no tecido conjuntivo ocorrem a partir de 0,60 mg.m⁻³ durante 4 horas (Tabela 1).

Tabela 1 – Efeitos do curto período de exposição do formaldeído em humanos.

Faixa ou média de concentração (mg.m ⁻³)	Intervalo ou média do tempo de exposição	Efeitos na saúde na população em geral
0,03	Exposição repetitiva	Limiar de detecção de odor (10%) ^a
0,18	Exposição repetitiva	Limiar de detecção de odor (50%) ^a
0,60	Exposição repetitiva	Limiar de detecção de odor (90%) ^a
0,10 - 3,1	Exposição única e repetitiva	Limiar de irritação da garganta e nariz
0,60 - 1,2	Exposição única e repetitiva	Limiar de irritação dos olhos
0,50 - 2,00	3 – 5 horas	Diminuição do fluxo de muco nasal
2,40	40 minutos em 2 dias	Pós-exposição (até 24 horas) - dor de

	sucessivos com 10 minutos de exercício moderado no segundo dia	cabeça
2,50 - 3,70	_b	Sensação de mordida nos olhos e nariz
3,70	Exposição única e repetitiva	Diminuição da função pulmonar apenas em exercícios pesados
5,00 - 6,20	30 minutos	Tolerável por 30 minutos com lacrimação
12,00 - 25,00	_b	Lacrimação forte com duração de 1 hora
37,00 – 60,00	_b	Edema pulmonar, pneumonia, perigo para a vida
60,00 – 125,00	_b	Morte

^a Frequência de efeito na população

^b Intervalo ou média do tempo de exposição sem especificação

Fonte: Editado OMS (2000, p. 103).

A concentração de formaldeído em ambientes fechados, e conseqüentemente seus impactos à saúde humana, varia de acordo com: a idade da construção e da mobília, uma vez que a emissão diminui ao longo do tempo, temperatura, umidade, taxa de emissão e sazonalidade (OMS, 2010). Além disso, a utilização ampla de condicionadores de ar também contribui para o aumento da concentração deste poluente, porque é necessário diminuir a troca de ar entre ambiente externo e interno para otimizar o processo de climatização (ZURAIMI et al., 2007).

1.3.4. Regulamentação das concentrações de formaldeído atmosférico interno

Considerando o bem-estar da população, é grande o interesse no controle e monitoramento das concentrações internas do formaldeído em atmosfera de ambientes de trabalho e públicos. Desta forma, agências regulamentadoras são responsáveis por estipular os valores limítrofes máximos conforme demonstrados na tabela 2.

Tabela 2 – Valores regulamentados para formaldeído atmosférico ocupacional e residencial e seus respectivos tempos de exposição.

Orgão competente	Concentração		Tempo de exposição em relação ao valor máximo permitido
	ppm	mg.m ⁻³	
Ministério do Trabalho do Brasil (NR 15)*	1,60	2,30	jornada de trabalho de 48 horas/semana
Instituto Nacional de Saúde e Segurança Ocupacional dos Estados Unidos (NIOSH)*	0,016	0,02	8 horas
	0,10	0,15	15 minutos
Departamento de Segurança Ocupacional e Administração de Saúde dos Estados Unidos (OSHA)*	0,75	1,10	8 horas
	2,00	2,87	15 minutos
Agência Nacional de Segurança Sanitária Alimentícia, Meio Ambiente e Trabalho da França (ANSES)*	0,30	0,37	8 horas
	0,60	0,74	15 minutos
Agência Nacional de Segurança Sanitária Alimentícia, Meio Ambiente e Trabalho da França (ANSES)	0,04	0,05	1 ano
	0,008	0,01	2 horas
Agência de Saúde do Canadá (ASC)	0,04	0,05	8 horas
	0,10	0,12	1 hora
Organização Mundial da Saúde (OMS)	0,08	0,10	**curtos e longos períodos de exposição

*Legislação para ambientes ocupacionais

**Valor médio

Fonte: (NR 15, 2017) (NIOSH, 1988) (OSHA, 2017) (ANSES, 2007) (ANSES, 2017) (ASC, 2006) (OMS, 2010).

Legislações que buscam controlar a taxa de emissão por materiais à bases de madeira tipo MDF, fonte interna relevante deste poluente, já estão estabelecidas. Entretanto ainda não existe uma legislação brasileira ou americana para o formaldeído em residências, somente ambientes ocupacionais e de uso público, como bancos, comércios, cinemas, etc. Isto porque não é possível legislar sobre ambientes residenciais, considerados núcleos de propriedade privada, porém estudos acerca das concentrações de formaldeído nestes ambientes são

necessários para alertar a população sobre os riscos. Já ambientes internos de uso público devem ser salubres para seus usuários.

1.3.5. Métodos analíticos empregados na determinação de formaldeído em ambiente interno

A determinação de aldeído e especificamente o formaldeído em ambientes internos é importante não só sob o aspecto de monitoramento de qualidade de ar como também para acompanhar processos de minimização de emissão destes aldeídos no ambiente. Métodos analíticos para serem utilizados em ambientes devem possuir características como: portáteis, pouco ruído e seletivos e sensíveis para acusar concentrações de aldeídos acima dos níveis permitidos (NIOSH, 1995). Aliado a isto devem ser se possível simples de manejar e com respostas *in situ*. A determinação de aldeídos e em especial o formaldeído é um desafio na química analítica.

A seletividade é um parâmetro particularmente exigido para o monitoramento do ar interior, onde podem ser encontradas concentrações próximas de vários poluentes. Portabilidade é um item relevante, especialmente em estudos de larga escala espacial, geográfica. Da mesma forma, o custo pode ser muito importante ao decidir sobre o uso e frequência de utilização de uma técnica de medição analítica. A instrumentação usada nas amostragens de campo deve ser adequadamente robusta. Um último ponto de consideração é a complexidade da técnica e o grau de habilidade e treinamento necessários para obter resultados de qualidade (WALSH et al., 1983).

Os métodos de quantificação do formaldeído interno incluem técnicas analíticas como: cromatografia gasosa, voltametria, cromatografia líquida de alta eficiência (LANGER, 2015) (CHOU, 2010) (PINTO, 2019). Entretanto, elas são desfavorecidas pela falta de portabilidade (necessidade de tratamento e análises laboratoriais), elevados custos associados aos equipamentos e manutenção, além da demanda de mão de obra capacitada para o uso da técnica. Sendo assim, os métodos espectrofluorimétricos e espectrofotométricos merecem destaque já que podem ser sensíveis, simples e não necessitam de uma capacitação tão específica em comparação às outras técnicas. Esses métodos óticos se baseiam na reação do formaldeído com reagentes que geram produtos que apresentam grupos cromóforos

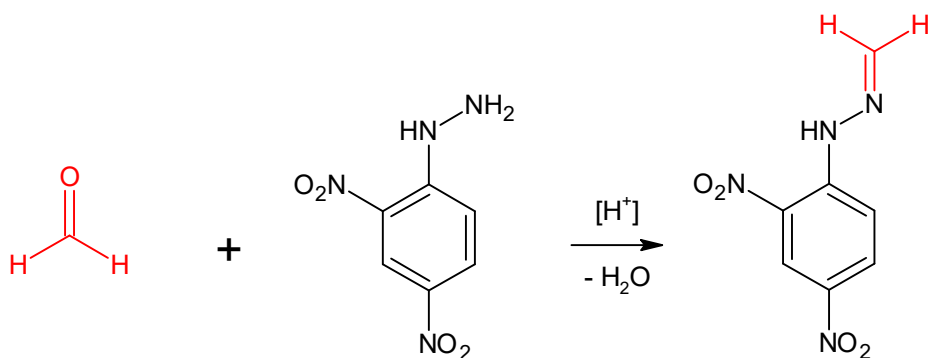
com absorção na região visível do espectro eletromagnético (PRETTO et al., 2000) (GUGLIELMINO et al, 2017) (SOUSA, et al., 2009) (SILVEIRA, 2015).

O formaldeído interno foi inicialmente avaliado principalmente por métodos de derivatização, em que o formaldeído gasoso é coletado em impingers através do borbulhamento do gás em um líquido específico. Posteriormente, esta técnica de coleta foi adaptada para fase sólida pela passagem de ar em filtro ou cartuchos impregnados com um reagente específico (ALVES; ACIOLE, 2012). Após a reação de derivatização, o cromóforo formado é determinado por um método de separação como a cromatografia ou método ótico como a espectrometria.

Uma das principais desvantagens dos métodos de derivatização é a falta de especificidade de alguns reações para o formaldeído, assim pode ser necessária a separação cromatográfica (SALTHAMMER et al., 2010). A maioria dos reagentes não são específicos para o composto, mas para a classe de compostos carbonílicos. Com isto o sinal analítico é proporcional a quantidade total de aldeídos presente na amostra.

O método mais conhecido para avaliação de formaldeído atmosférico é de fato para aldeídos. Ele consiste na reação de derivatização com 2,4-dinitrofenilhidrazina em meio ácido (DNFH), a qual ocorre com adição nucleofílica ao grupo carbonila de aldeídos e cetonas, seguido da eliminação de água após amostragem ativa em cartuchos, tubos adsorventes de sílica gel impregnados com o reagente (Figura 7). Após extração com acetonitrila, as concentrações são determinadas após separação dos produtos de derivatização, respectivos a cada aldeído por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de absorção no UV (NIOSH, 2016) (EPA, 1999) (EPA, 2004).

Figura 7 – Reação de condensação do formaldeído com 2,4-dinitrofenilhidrazina levando à formação da hidrazona correspondente.



Fonte: Editado Ryan & Norris (2014, p. 239).

A separação das hidrazonas por cromatografia se faz necessária, tendo em vista a falta de seletividade da reação para formaldeído. As corridas cromatográficas para separação dos derivados relativos aos diferentes aldeídos são extensas e requerem cerca de 1 hora. Outro inconveniente do reagente é a necessidade de frequente purificação do reagente 2,4-dinitrofenilhidrazina, tornam o método laborioso e dispendioso, dificultando análises *in situ*.

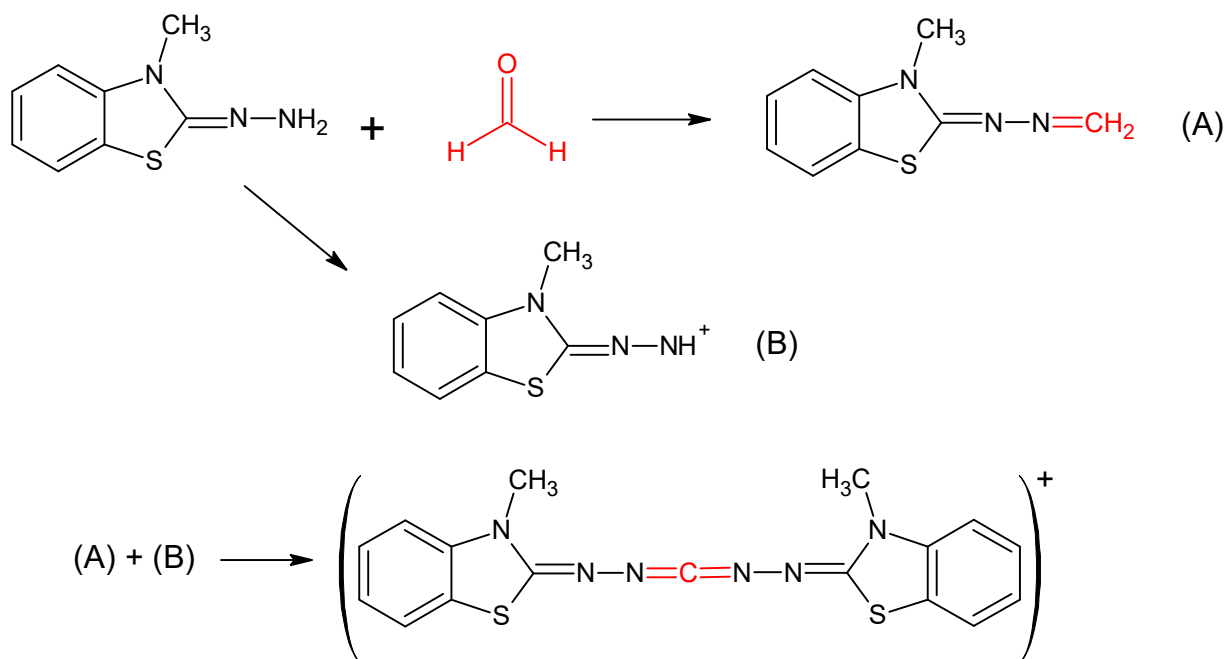
A interferência do ozônio é outro fator que deve ser considerado quando se utiliza o reagente impregnado em colunas de C18 na fase de amostragem. As ligações C=C respectivas aos grupos C18 dos cartuchos e C=N relativas à DNPH podem ser quebradas pelo ozônio e formar aldeídos na amostragem. Como resultado dessa ozonólise há a superestimação das concentrações das respectivas hidrazonas, enquanto o consumo de DNFH acarreta em concentrações subestimadas dessas hidrazonas (NIOSH, 2016) (HO et al., 2013).

Além disso, a presença de NO₂ ou atmosferas ricas em NO na presença de ozônio causam a reação entre o NO₂ e a DNFH formando a 2,4-dinitrofenilazida, que possui propriedades cromatográficas similares à hidrazona derivada do formaldeído resultando na superestimação do formaldeído (HERRINGTON & HAYS, 2012).

O método da pararosanilina para determinação de formaldeído é baseado na reação com a pararosanilina na presença de sulfito de sódio gerando um corante avermelhado. Sob condições ácidas, este intermediário reage com o dióxido de enxofre para formar o cromóforo, entretanto assim como o método DNPH outros aldeídos: acetaldeído, acroleína e propanal interferem, mas em pH ≤ 1,0 a reação torna-se específica para formaldeído. Na presença de SO₂ atmosférico, é preciso de Hg (II), que por sua vez é tóxico, para eliminação do interferente sulfito formado a partir da dissolução do gás SO₂ na solução (SALTHAMMER, 2010).

O método denominado MBTH que emprega o reagente 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona é um método colorimétrico não seletivo para aldeídos alifáticos de baixo peso molecular (TAGUCHI et al., 2012) (RAMDZAN et al., 2016). A reação de derivatização é dada em três etapas: 1) formação da azina pela reação entre o MBTH e o formaldeído. 2) Conversão do MBTH em um cátion reativo. 3) Reação entre a azina e o cátion anteriormente gerados formando o cromóforo catiônico azul (Figura 8).

Figura 8 – Etapas envolvidas na reação de derivatização entre o formaldeído e 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona (MBTH).

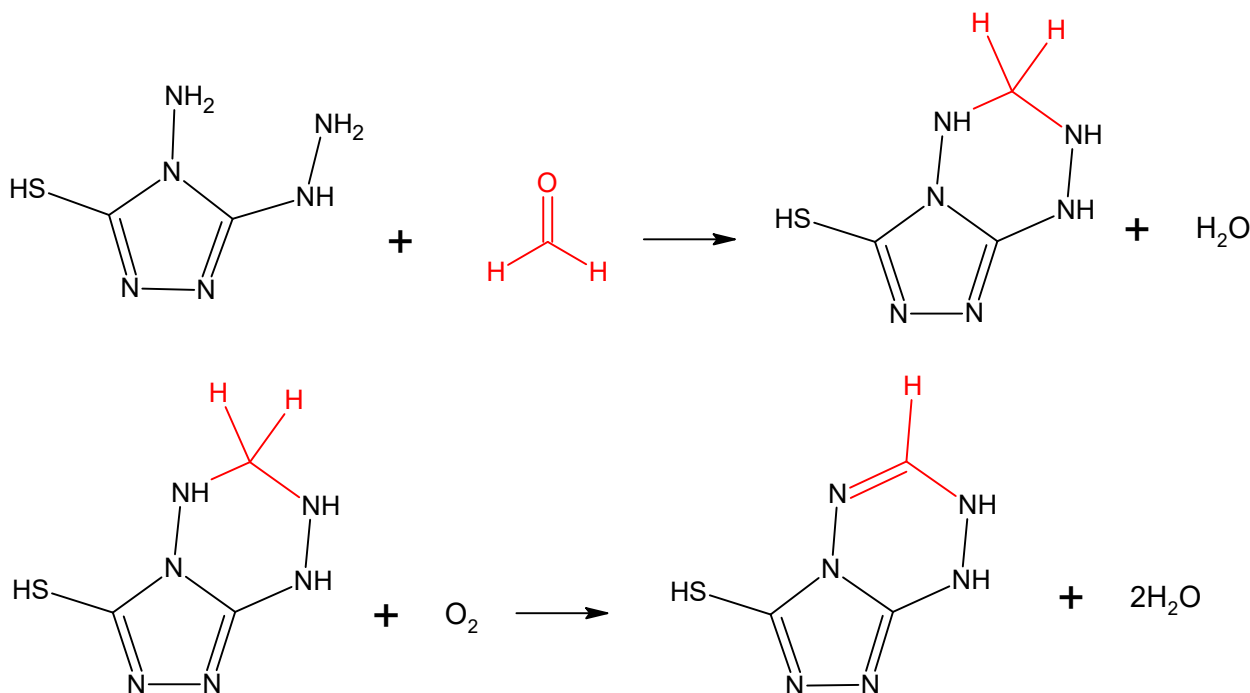


Fonte: Editado Lodge (1989, p. 279).

Outros aldeídos alifáticos também reagem de maneira análoga, mas com um menor rendimento. Desta forma o resultado da análise é apresentado usualmente como aldeído total. Estudos feitos em nosso grupo com o reagente mostraram que é possível adaptar a reação para medidas *in situ*, porém o resultado é apresentado com aldeído total (PEREIRA, 2001).

O teste AHMT envolve a reação de derivatização entre o formaldeído e o reagente de Purpald, 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazol (AHMT) (Jendral et al., 2011) a qual ocorre em meio fortemente básico, a fim de evitar as protonações dos grupos aminos, formando um intermediário incolor, cuja oxidação gera o cromóforo violeta (Figura 9). O reagente de purpald não é específico para o formaldeído, reagindo com outros aldeídos, sendo que sensibilidade varia para cada aldeído.

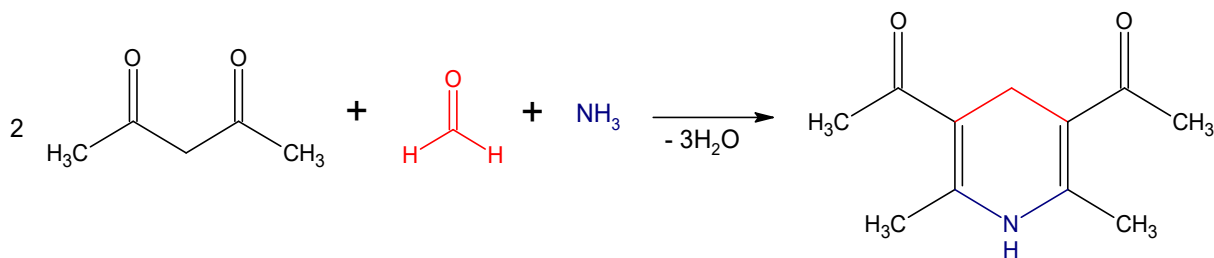
Figura 9 – Etapas envolvidas na reação de derivatização entre o formaldeído e 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazol (AHMT).



Fonte: Editado Jendral et al. (2011, p. 2).

Outro método de derivatização é o da acetilacetona, reagente de Nash, a reação é baseada na síntese de Hantzsch, envolvendo a ciclização do 2,4-pentanediona (acetilacetona), acetato de amônio e formaldeído a 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL) (NASH, 1953) (Figura 10). A DDL também é uma molécula fluorescente, o que possibilita uma análise mais seletiva, uma vez que os outros compostos carbonílicos não formam produtos com mesma intensidade de fluorescência. O tempo de reação é de 10 minutos sob 40 °C, entretanto o longo tempo de coleta do formaldeído (40 minutos) é a principal desvantagem do método, pois não permite a avaliação temporal. Uma alternativa ao método da acetilacetona é a utilização da acetoanilida porque ela pode ser realizada sob temperatura ambiente (SALTHAMMER, 2010).

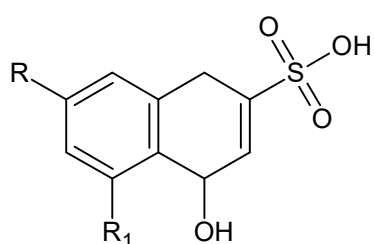
Figura 10 – Reação de derivatização entre o formaldeído e 2,4-pentanodiona (acetilacetona) levando à formação da 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL).



Fonte: Editado Salthammer et al. (2010, p. 10).

“Xanthylium dyes” são produtos das reações de derivatização para determinação colorimétrica de formaldeído, os reagentes empregados são: ácido 4,5-dihidroxi-naftaleno-2,7-dissulfônico (ácido cromotrópico), ácido 7-amino-4-hidroxi-naftaleno-2-sulfônico (ácido J) e ácido 7-anilina-4-hidroxi-naftaleno-2-sulfônico (ácido fenil J) (SAWICKI, 1962) (Figura 11).

Figura 11 – Estruturas químicas dos ácidos cromotrópico, J e fenil-J utilizados em derivatizações para determinação de formaldeído.

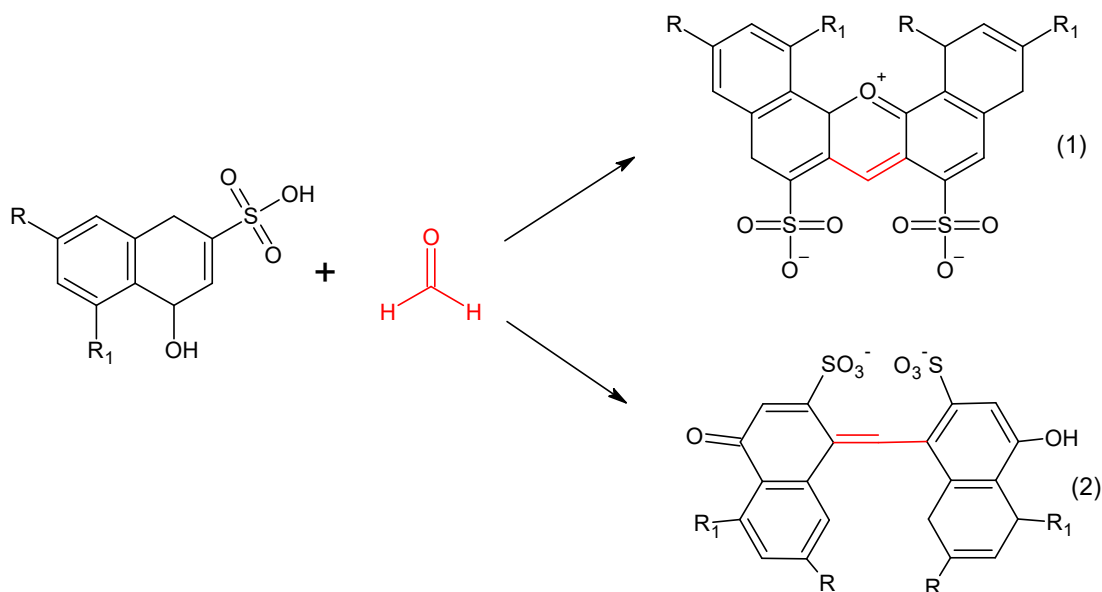


Reagente	R	R ₁
ácido cromotrópico	SO ₃ H	OH
ácido J	NH ₃ ⁺	H
ácido fenil J	NHPh	H

Fonte: Editado http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/47417/7/07_chapter%201.pdf
Acessado em: 18 março 2018.

As reações químicas de derivatização e a estrutura dos seus respectivos produtos ainda não são completamente conhecidos (GEORGHIOU; HO, 1989). Os cromóforos hipoteticamente formados são demonstrados na figura 12, sendo mais aceitas as estruturas catiônicas (1).

Figura 12 – Produtos de derivatização hipotéticos das reações entre formaldeído e os reagentes: ácidos cromotrópico, J e fenil-J.



Fonte: Editado Jendral et al. (2011, p. 2).

A utilização de ácido sulfúrico concentrado embora potencialmente perigosa para o analista, tendo em vista seu caráter corrosivo, se faz necessária pois o ácido atua como catalisador durante as etapas de desidratação e oxidação e influencia diretamente na sensibilidade do método. Além disso, o aquecimento resultante da mistura entre o H₂SO₄ e o meio aquoso favorece a formação do cromóforo, diminuindo o tempo de reação. Fagnani e colaboradores (2003), atestaram o papel do H₂SO₄ como um agente oxidante e propuseram sua substituição pela mistura HCl/H₂O₂ seguida de aquecimento.

Por fim, têm-se os métodos que foram adaptados em sensores, como os monitores fotométricos, analisadores portáteis que também funcionam a partir de alguma das reações de derivatização anteriormente apresentadas, em que a absorbância do cromóforo formado é proporcional à concentração do formaldeído. Embora não permitam respostas temporais na ordem de segundos, tendo em vista o tempo de reação, apresentam elevadas sensibilidades, possibilitando medições na faixa de dezenas ou centenas de ppb (ALVES; ACIOLE, 2012).

Os monitores portáteis eletroquímicos detectam o formaldeído através da reação eletroquímica sobre um eletrodo específico, gerando uma corrente elétrica proporcional à concentração. Tais equipamentos possuem a faixa de detecção entre 0,2 a 5 ppm, suas principais vantagens são portabilidade, rapidez de resposta, simplicidade de funcionamento e a capacidade de medição contínua, enquanto suas

desvantagens estão relacionadas ao curto tempo de vida do detector, limite de detecção e sensibilidade (ALVES; ACIOLE, 2012).

Dentre os métodos anteriormente apresentados, as derivatizações representam o estado da arte na determinação de formaldeído em ambientes internos (SALTHAMMER, 2010). Como alternativa aos espectrofotômetros a determinação do analito pode ser feita por meio da digitalização de suas imagens (ZHANG et al., 2019) (PASSARETTI FILHO, 2015) (YANG et al., 2016) (SEKINE et al., 2016) (GUO et al., 2018). Este procedimento é interessante, visto que dispensa a utilização de equipamentos importados com peças caras de reposição e podem ser captadas por sensores de webcams, scanners e câmeras digitais, agregando portabilidade ao método e possibilitando a quantificação *in situ* dos níveis de formaldeído atmosférico, assim eliminando erros associados ao armazenamento e transporte da amostra, resultando numa metodologia mais precisa, exata e rápida.

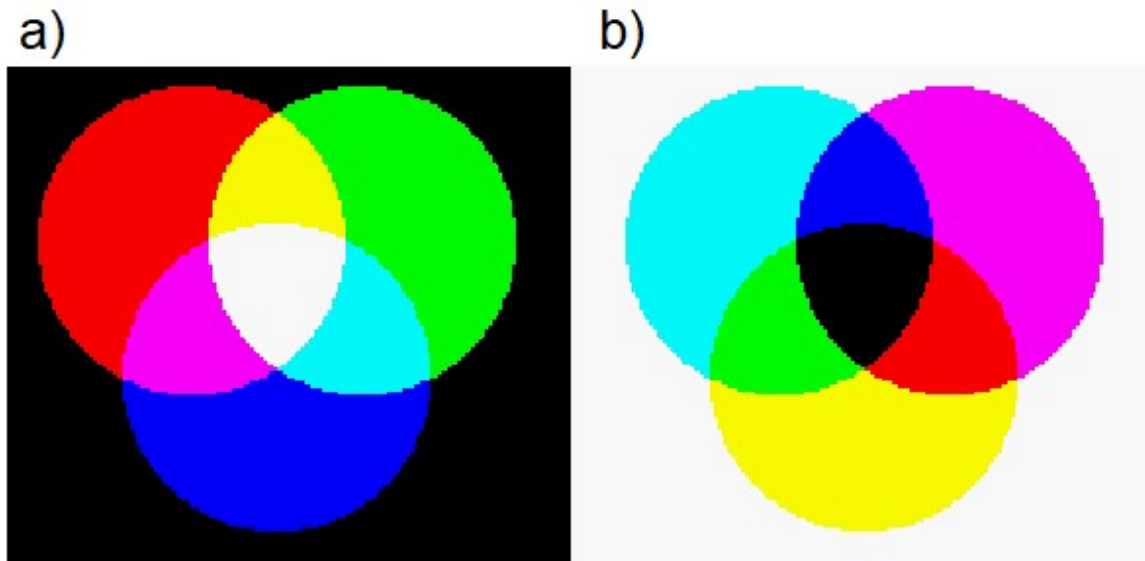
1.4. Imagens digitais

As imagens digitais consistem na representação de uma cena por meio de um conjunto de elementos discretos e finitos, chamados pixels, colocados em um arranjo bidimensional (MARTINS, 2020).

A maioria das cores que enxergamos não são cores puras mas composições resultantes de processos de emissão, reflexão, refração, difusão e absorção de luz. As cores são percebidas então como misturas de no máximo três cores básicas. Cada mistura pode ser expressa como uma combinação linear, isto é, cada cor é obtida pela soma ponderada das cores básicas (SIQUEIRA, 2020).

Os modelos de cores que compõem as imagens digitais podem ser classificados em aditivas e subtrativas. No modelo aditivo parte-se da ideia de que qualquer cor pode ser representada como uma soma ponderada das cores azul, verde e vermelha (modelo RGB), enquanto o sistema subtrativo usa as cores complementares das cores básicas (cores secundárias) de modo subtrativo para representar as cores (SIQUEIRA, 2020) (Figura 13).

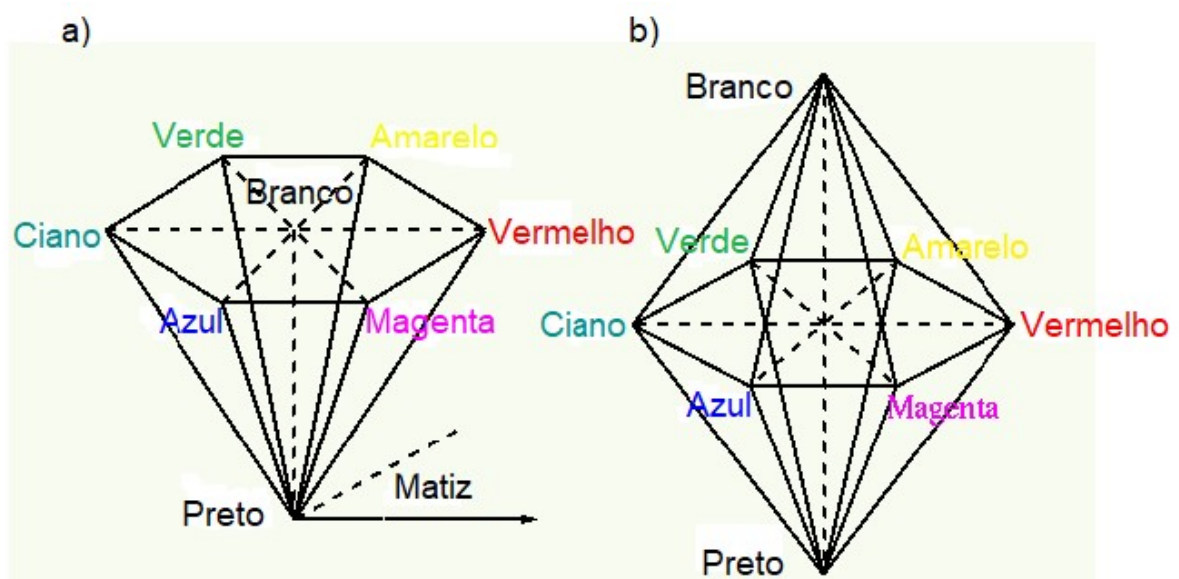
Figura 13 - Modelos de cores: a) aditivo (RGB) b) subtrativo (CMYK).



Fonte: Disponível em: <http://fourier.eng.hmc.edu/e161/lectures/ColorProcessing/node1.html>
Acessado em: 11 julho 2020.

Alternativamente, outro modelo de cor utilizado é o HSI/HSV em que as cores podem ser descritas a partir de três propriedades matiz (H), saturação (S) e valor (V) ou intensidade (I). Cada cor é representada por um ponto sólido na representação 3D (Figura 14), a matiz é o ângulo relativo ao vermelho, o valor ou intensidade é representado pela distância vertical sendo o zero respectivo à cor preta e a saturação é representada pela distância horizontal próxima a cada lado do sólido.

Figura 14 – Modelos de cores: a) HSV b) HSI.



Fonte: Editado <http://fourier.eng.hmc.edu/e161/lectures/ColorProcessing/node1.html> Acessado em: 11 julho 2020.

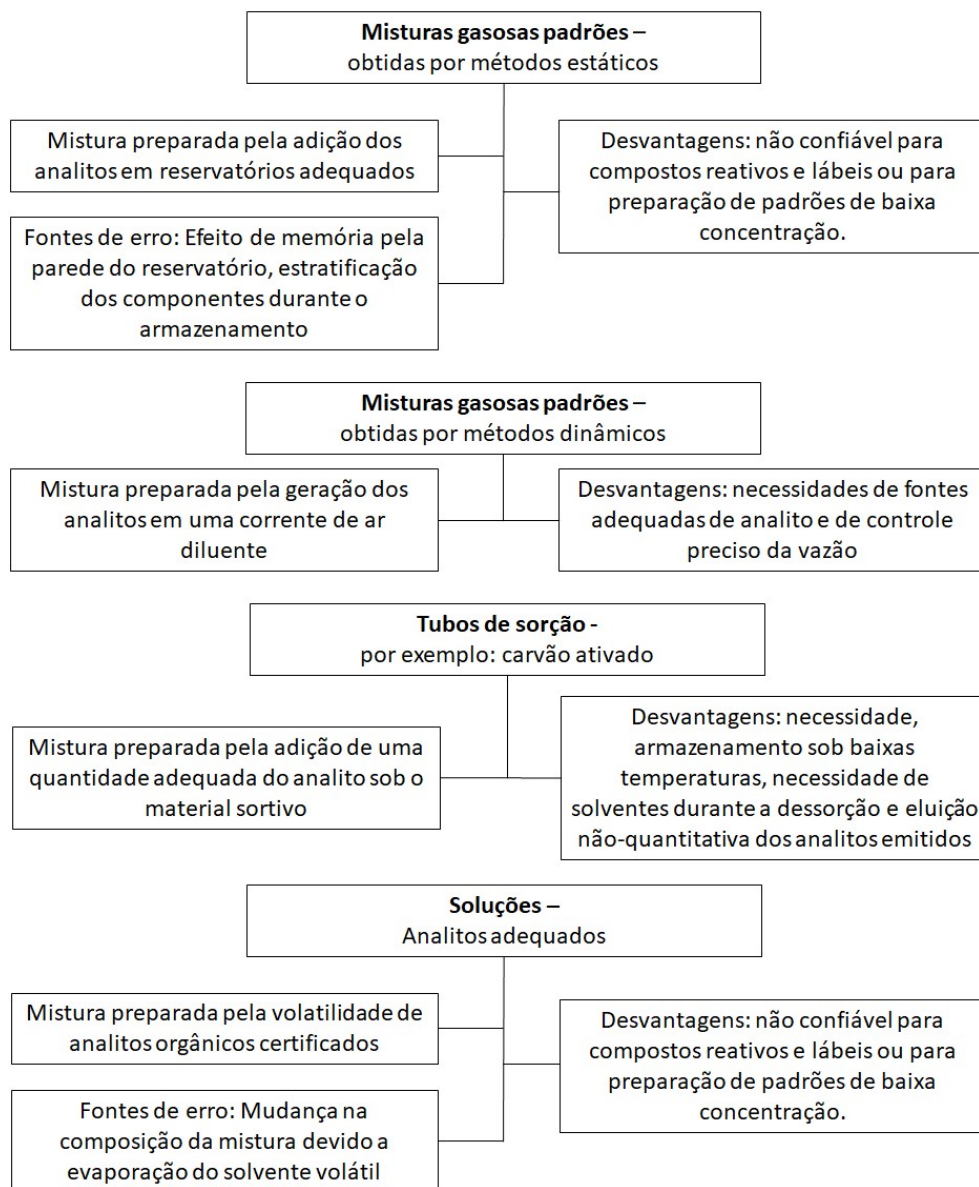
A influência das imagens digitais na sociedade moderna é de grande relevância, visto que a inspeção visual consiste numa importante etapa em diferentes áreas, a utilização de imagens digitais tem crescido. Na medicina, imagens digitais são empregadas na interpretação de mamografias, diminuindo a probabilidade de falsos negativos e falsos positivos, identificação de tumores e os possíveis seus limites para aplicação apropriada de radiação para a morte das células cancerígenas (DOUGHERTY, 2009). Na indústria alimentícia, técnicas que utilizam o processamento de imagens digitais têm sido desenvolvidas para avaliar propriedades das comidas como forma, cor e textura eliminando a subjetividade de inspeções manuais (DU & SUN, 2004).

Métodos analíticos vem sendo desenvolvidos baseados em reações químicas que produzem compostos coloridos, tais reações visíveis ao olho humano podem ser captadas por scanners, webcams e câmeras digitais permitindo trabalhar com volumes reduzidos de amostras (KOHL et al., 2006) (KILIÇ, et al., 2018) (SILVA & BORGES, 2019) (LAMARCA, et al., 2019) (SOLDAT, et al., 2009).

1.5. Misturas gasosas padrões

Misturas gasosas padrões consistem numa quantidade específica e conhecida de um analito dissolvida em um volume conhecido de um gás diluente e assim resultando em um padrão analítico. Estes materiais de referência são considerados a maneira mais adequada para a caracterização, calibração e aplicabilidade de novos procedimentos analítico (Figura 15). Métodos analíticos avaliados pelo uso de padrões são de confiabilidade para determinação da concentração do analito de interesse (BUDIMAN et al., 2018) (PRZYK et al, 2003).

Figura 15 – Materiais de referências empregados na investigação de análises gasosas e suas respectivas desvantagens.



Fonte: Editado Noganowska-Nowak et al. (2005, p. 35).

As técnicas de preparação de misturas gasosas padrão são classificadas em três grupos: estáticas, dinâmicas e mistas (combinação de técnicas dinâmicas e estáticas) (Figura 16), sendo que todas apresentam vantagens e desvantagens, algumas deficiências podem ser mais comuns como:

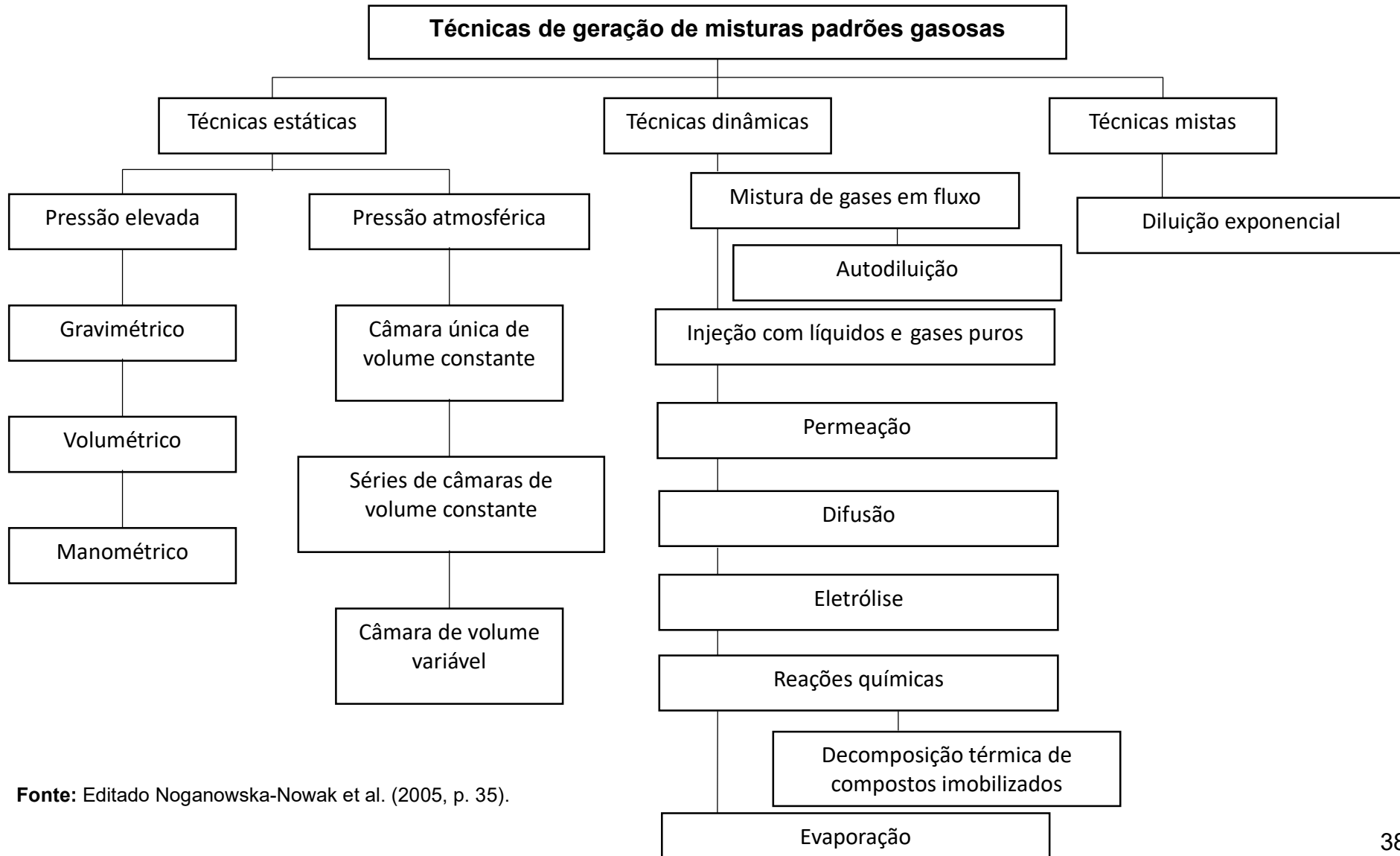
- Adsorção e dessorção dos analitos pelas paredes dos reservatórios e conexões.
- Mudança de composição das misturas devido ao efeito memória nas paredes do reservatório.

- Problemas relacionados à obtenção e manutenção da homogeneidade da mistura (estratificação da mistura gasosa).
- Perturbações resultantes da medição da técnica em si (ruído instrumental).
- Necessidade de determinar o analito na mistura padrão gasosa com uma precisão de pelo menos uma ordem de magnitude do que em amostras reais.
- Problemas associados à garantia de transporte uniforme do analito na mistura gasosa padrão para o detector.
- Necessidade de preparar a composição da mistura padrão à mais próxima possível da amostras reais.

Cada técnica pode ser afetada diferentemente pelas deficiências acima relatadas, portanto a seleção da técnica mais adequada depende da aplicabilidade. No trabalho foi utilizado o método dinâmico que embora seja mais caro e laborioso, visto que a confiança na mistura padrão gasosa gerada, dependem da exatidão com que é medido a vazão do gás diluente e a quantidade de analito que é diluída continuamente nesse gás. Além disso, uma vantagem é que efeito de memória pelas paredes do sistema são negligenciáveis quando o estado estacionário é alcançado (TUROSKI, 1985 apud PEREIRA, 1997).

A escolha do método para geração de misturas gasosas padrão depende da natureza do analito e do gás diluente, assim como as concentrações necessárias do analito na mistura

Figura 16 - Classificação das técnicas de preparo de misturas padrão gasosas.



Fonte: Editado Noganowska-Nowak et al. (2005, p. 35).

Devido ao fato do vapor de formaldeído ser relativamente reativo, podendo combinar-se com muitas substâncias, e tendo a tendência para adsorver em diferentes superfícies, o método dinâmico seria o mais adequado para preparação deste composto em misturar nas ordem de partes por milhão e partes por bilhão (TUROSKI, 1985 apud PEREIRA, 1997).

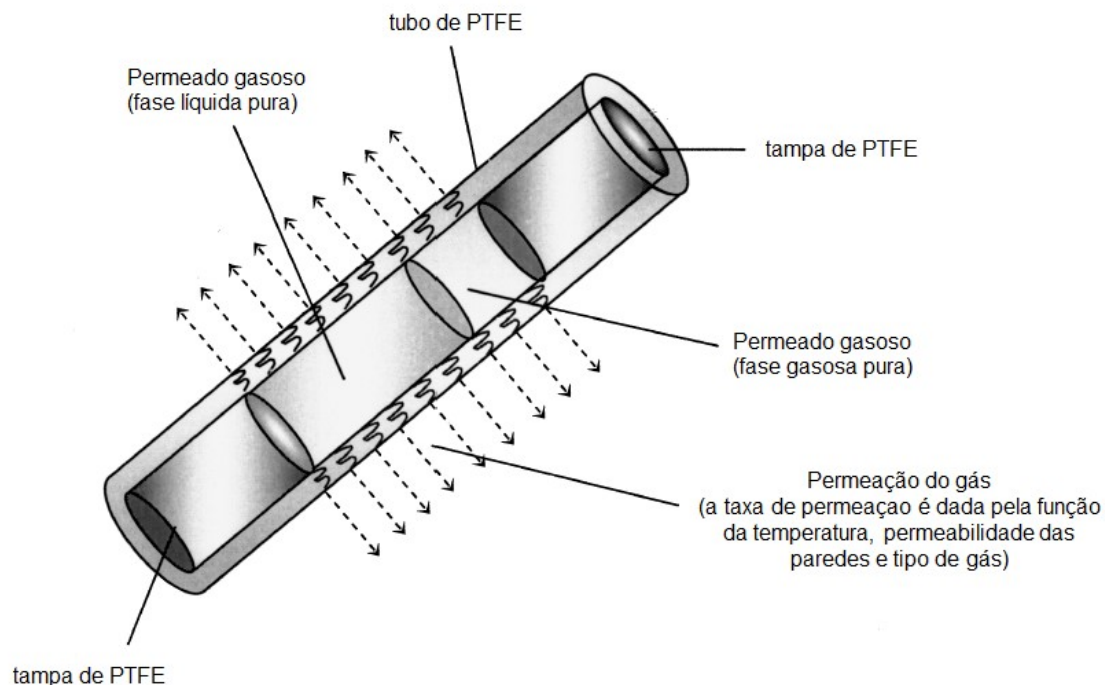
4.5.5.1.5.1. Método de permeação

Este método baseia-se no fato de que algumas espécies químicas quando fechadas em um tubo plástico inerte, escapam por dissolução e permeação, através de membranas plásticas (Figura 17), com velocidade de permeação que obedece à lei de difusão de Fick. Deste modo, a velocidade de permeação pode ser expressa por equações derivada da seguinte:

$$r = DS (P_1 - P_2) (A/d) \quad (1)$$

onde r é a velocidade de permeação, D é o coeficiente de difusão, S é a constante de solubilidade, P_1 e P_2 são pressões parciais do gás em cada um dos lados da membranas.

Figura 17 – Design do tubo de permeação empregado.



Fonte: Editado Noganowska-Nowak et al. (2005, p. 37).

O princípio envolvido no método de difusão baseia-se em uma fonte produzindo vapor com velocidade, quando se controla as condições do processo de difusão do vapor em um meio gasoso estagnado (CARDOSO, 1986).

1.5.2. Microamostragem líquida de gases

As amostragens de gases baseiam-se em uma etapa fundamental que é retirar o analito da atmosfera. A amostragem bastante estudada é a coleta do analito contido em um volume conhecido de atmosfera por uma pequena quantidade de absorvente líquido ou sólido (PASSARETTTI-FILHO *et al.*, 2019) (SARMAH *et al.*, 2012) (BROMBACH & TICHLER, 2019).

Eficiências de coleta na faixa de 85 a 95% são normalmente alcançadas, podendo ser melhoradas até atingirem 99% se o gás ou vapor for altamente solúvel no líquido coletor ou caso a reação entre ambos seja rápida suficiente. Os maiores fatores que influenciam esse tipo de amostragem são:

- Solubilidade do contaminante no líquido coletor
- Taxa de difusão do contaminante no líquido
- Pressão de vapor do contaminante na temperatura de amostragem
- Reatividade química do contaminante com o reagente
- Superfície de contato (tamanho da bolha de ar) e o tempo de contato (vazão) do ar contaminado pelo líquido coletor
- Volatilidade do líquido de coleta
- Técnicas analíticas a serem aplicadas após a coleta da amostra

Sem um reagente para reagir com o gás no meio líquido, a taxa de absorção pode diminuir consideravelmente e parte do gás que não se dissolveu pode ser arrastada pela aeração subsequente. A razão do volume de ar amostrado para o volume de líquido coletor é uma variável que influencia a eficiência de coleta e valores acima do valor crítico sugerem uma saturação do coletor, diminuindo a eficiência significativamente (LINCH, 2019).

2. Objetivos

Desenvolver e aplicar um método analítico para determinação de formaldeído atmosférico em ambientes internos por meio de medidas de absorvância, imagens digitais ou fluorescência.

3. Parte Experimental

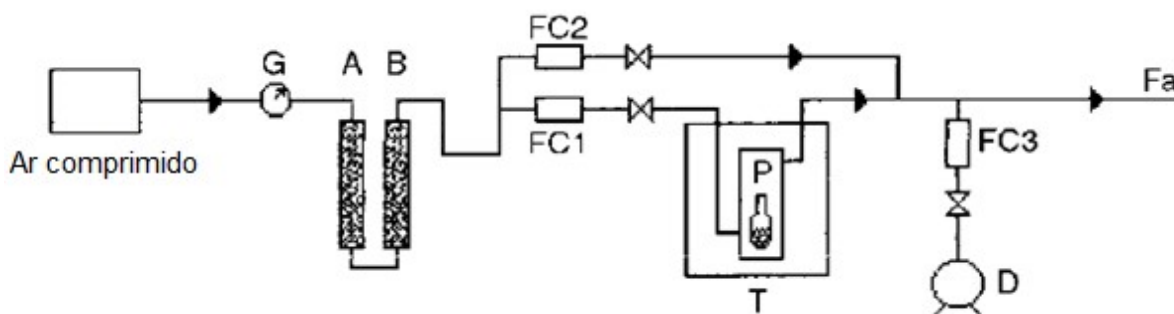
3.1. Materiais e métodos

3.1.1. Preparação da mistura gasosa padrão de formaldeído

No estudo, a única variável que precisa ser controlada em relação à taxa de permeação é a temperatura, visto que a permeabilidade e o tipo de gás não sofrem variação.

O sistema utilizado gerador do padrão gasoso foi composto por um regulador de pressão (G), seguido de duas colunas purificadoras contendo sílica gel (A) e carvão ativado (B). A partir dos controladores de vazão (FC1-3) é possível controlar as vazões de ar no sistema e conseqüentemente a proporção de formaldeído/ar purificado e as respectivas diluições. O formaldeído gasoso é gerado numa câmara de vidro (P) contendo o tubo de permeação com taxa de emissão certificada de $60 \text{ ng} \cdot \text{min}^{-1}$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (Dynacal® Permeation Tubes and Devices) (Figura 18). Visto que a quantidade de formaldeído gerado é conhecida, têm-se uma calibração absoluta.

Figura 18 – Esquema do sistema de geração da atmosfera padrão de formaldeído.



Fonte: Editado Pretto et al. (2000, p. 3).

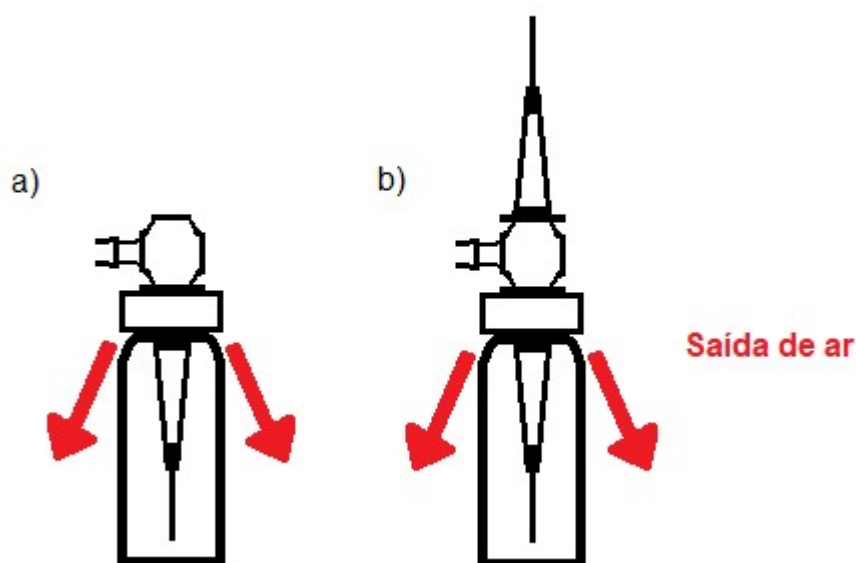
A temperatura é controlada por meio de um banho termostático (T), enquanto a proporção entre o formaldeído gerado e o ar purificado é regulado pelo controlador de vazão (FC2). A fração não amostrada de formaldeído padrão é descartada com o auxílio de uma bomba de vácuo (D) regulada pelo controlador de vazão (FC3). A fração da mistura padrão (Fa) utilizada para estudo analítico contém uma concentração de $120 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ de formaldeído em ar comprimido.

3.1.2. Microamostragem de formaldeído gasoso

Para a amostragem atmosférica de formaldeído, as soluções coletoras aquosas empregadas são geralmente água, solução de bissulfito ou o próprio reagente. No caso do estudo aqui descrito, experimentos preliminares foram realizados empregados água como solução coletora, entretanto para a utilização de somente um único impinger a solução coletora mais adequada é o reagente derivatizante, em que as eficiências de coleta são próximas de 99% (ALTSULLER *et al.*, 1961).

No trabalho aqui proposto utilizou-se um microimpinger com duas configurações diferentes, para a amostragem com a mistura gasosa padrão (Figura 19a) e para a coleta de amostras reais (Figura 19b). O dispositivo foi construído a partir de um vial com 2 mL de volume com ponteiras de pipeta de 10 μ L conectadas por uma conexão tipo T, um micro tubo 06417-11 (Cole-Parmer) colocado dentro da montagem anterior. Assim como as peças utilizadas são feitas de polipropileno, uma fita do mesmo material foi usada entre as conexões para evitar vazamentos.

Figura 19 – Microimpinger desenvolvido nas configurações para: a) coleta em misturas padrões gasosas. b) coleta de amostras reais.



Fonte: O autor (2020).

No caso das medidas a partir das misturas padrões gasosas, a pressão positiva gerada a partir do comprimido é suficiente para fazer com que a mistura do gás padrão seja borbulhada pela solução coletora. Entretanto, nas amostras reais é necessário que uma menor pressão já criada dentro do sistema alto ao ponto de

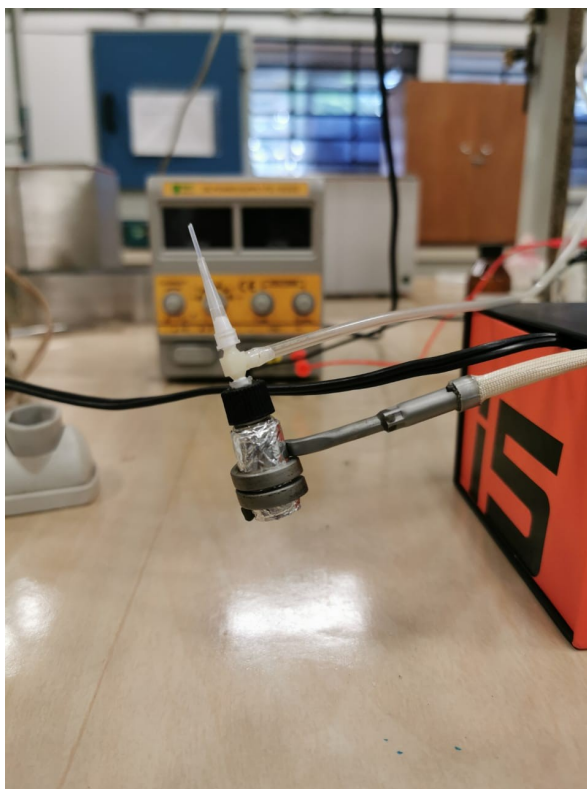
permitir a passagem do ar atmosférico pela solução coletora. Para esta etapa de coleta, portanto foi utilizado um mini compressor de ar 12V TYAP127 (Usinainfo).

Algumas das reações de derivatização são dependentes da temperatura, principalmente as reações envolvendo os corantes xantílicos. Desta forma, durante as coletas, o impinger podia ser mantido sob constante aquecimento por banho maria. Uma camada de papel metálico foi utilizada para revestir a parte externa do vial a fim de conseguir uma temperatura homogênea.

Posteriormente, com o intuito de simplificar o método, uma resistência microtubular MC13159 (Microtube) foi empregada como fonte de aquecimento. O controle de temperatura foi promovido por um termopar interno tipo J juntamente com o controlador Novus PID N1030 (Figura 20).

O trabalho foi iniciado pelo estudo da viabilidade de se utilizar reações para determinar o formaldeído. Posteriormente foi escolhido o ácido cromotrópico para realizar o estudos quantitativos de formaldeído na atmosfera.

Figura 20 - Montagem com aquecimento pela resistência microtubular



Fonte: O autor (2020).

A solução coletora de ácido cromotrópico foi preparada a partir de 0,1g de $C_{10}H_6Na_2O_8S_2 \cdot 2H_2O$ - ácido cromotrópico (Merck), dissolvido em 10 mL de água

destilada. Em seguida, foram adicionados 100 μ L da solução anterior em 500 μ L de ácido sulfúrico concentrado 95-97% (Supelco®) no vial de 2 mL.

A solução coletora de ácido 7-amino-4-hidroxinaftaleno-2-sulfônico - ácido J (Sigma-Aldrich) foi preparada a partir de 0,1g do reagente, dissolvido em 10 mL de água destilada. Em seguida, 100 μ L da solução anterior e 6 mL de ácido sulfúrico concentrado 95-97% (Supelco®) foram adicionados a 4 mL de solução do formaldeído líquido.

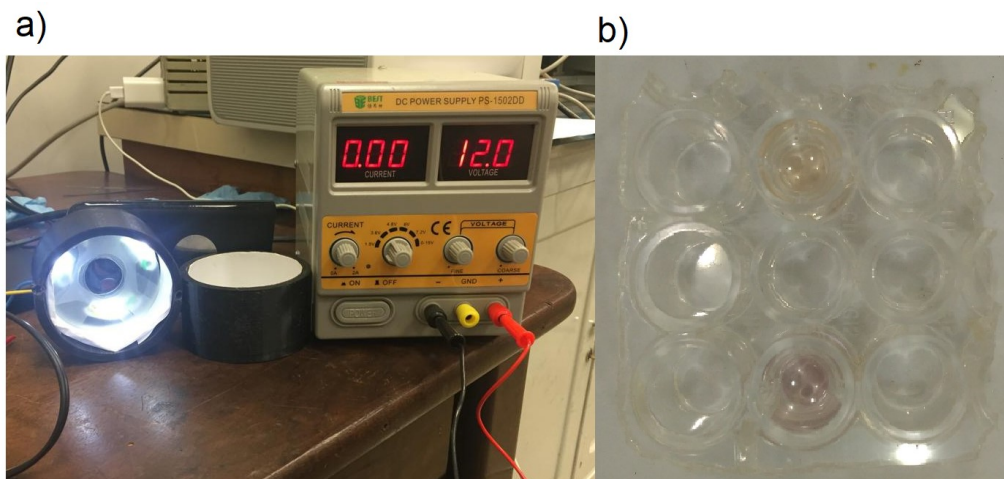
3.1.3. Determinação do formaldeído atmosférico

No trabalho proposto utilizou-se um espectrofotômetro UV1800 (Shimadzu) para as medidas espectrofotométricas, entretanto visto o pequeno volume do produto final, foram necessárias cubetas de quartzo de com caminho óptico de 10 mm com volume de 1 mL.

Para a captura das imagens digitais, utilizou-se o smartphone Xiaomi Redmi2, com câmera traseira de 8 megapixels e sistema operacional Android 7.0, fixado em uma caixa para limitar a luminosidade ambiente. Com este objetivo, uma caixa circular foi construída a partir de impressão 3D e revestida com papel fotográfico fosco. A iluminação no interior do dispositivo foi mantida constante com o uso de três LEDs brancos de alta luminosidade (10 mm, cada) posicionados num arranjo triangular e alimentados com uma fonte de 12V (DC power supply PS-1502DD) (Figura 21a).

As soluções contendo os produtos coloridos foram acomodados em spots de uma placa de Elisa adaptada, contendo 300 μ L em cada compartimento (Figura 21b). O smartphone foi posicionado acima de orifício da caixa à uma distância aproximada de 10 cm dos compartimentos (spots tests) e as imagens foram obtidas com o aplicativo gratuito Open Camera sob as condições de auto-foco e sem flash.

Figura 21 – a) Caixa circular alimentada pela fonte de 12V usada captura das imagens digitais. b) Imagem capturada da placa de Elisa adaptada contendo os spots de solução cromóforas e respectivo branco analítico.



Fonte: O autor (2020).

Para o processamento das imagens, o software gratuito Image J (1.52p) foi usado para obter as intensidades relativas aos canais RGB. O canal escolhido é aquele que apresenta a maior intensidade de sinal proporcionada pelo analito. A resposta analítica foi expressa de acordo com a equação abaixo:

$$A = - \log (B/B_0)$$

onde B_0 e B são valores de intensidades do sinal no canal respectivo ao branco analítico e amostra, respectivamente.

4. Resultados e discussão

4.1. Estudos preliminares

Dentro da ideia inicial, diferentes reações de derivatização foram testadas: MBTH, DNFH, ácidos cromotrópico e J, em função da disponibilidade dos reagentes em laboratório e viabilidade em relação ao método proposto. Entretanto, devido ao complicado processo de purificação da 2,4-dinitrofenilhidrazina e à necessidade de separação cromatográfica das respectivas hidrazonas formadas, tal metodologia foi logo descartada.

A reação MBTH foi eliminada pela falta de seletividade, visto que além do formaldeído, aldeídos alifáticos de baixa cadeia carbônica também reagem de maneira análoga, mas com um menor rendimento.

Os ácidos cromotrópico e J empregados como reagente de derivatização apresentam desvantagens similares, em relação a interferência por acroleína, acetaldeído, etanol, propionaldeído (SAWICKI et al., 1962). Apesar disso, somente o acetaldeído teria potencial para atingir concentrações suficientes em atmosfera para ser considerado um interferente.

A fim de contornar este problema, uma segunda reação de derivatização poderia ser conduzida em paralelo à de formaldeído para a determinar a contribuição do acetaldeído. Uma possível candidata seria a reação entre o acetaldeído e o nitroprussiato de sódio na presença de aminas secundárias alifáticas, como piperidina ou morfolina (FEIGL; ANGER, 1978).

A vantagem dessa reação se deve pela não interferência do formaldeído, uma vez que somente aldeídos capazes de formar aldóis ou seja, com no mínimo 2 átomos de carbonos reagem com o nitroprussiato de sódio (HAGLUND, 1964). Tal reação apresenta um decaimento da intensidade máxima da coloração com 25-30 segundos após o início da reação, mas essa baixa instabilidade não impactaria nos resultados tendo em vista que análises ocorreriam *in situ*.

Desta maneira, as reações com os ácidos cromotrópico e J foram escolhidas, sendo que os trabalhos relativos aos métodos empregando o ácido J na determinação de formaldeído são escassos (SAWICKI et al., 1962) (GANDENBERGER, 2000). Além disso, pequenas modificações podem ser realizadas nessa reação como: a utilização de água, metanol, etanol ou acetato de amônio como solventes, os quais estabilizam o grupo cromóforo formado e removem

a interferência pela acroleína formando uma coloração azulada (FEIGL; ANGER, 1978). Outra vantagem é devido ao produto da derivatização com o ácido J em ácido sulfúrico também exibir propriedades fluorescentes, permitindo determinações fluorimétricas da concentração de formaldeído (SAWICKI et al., 1963).

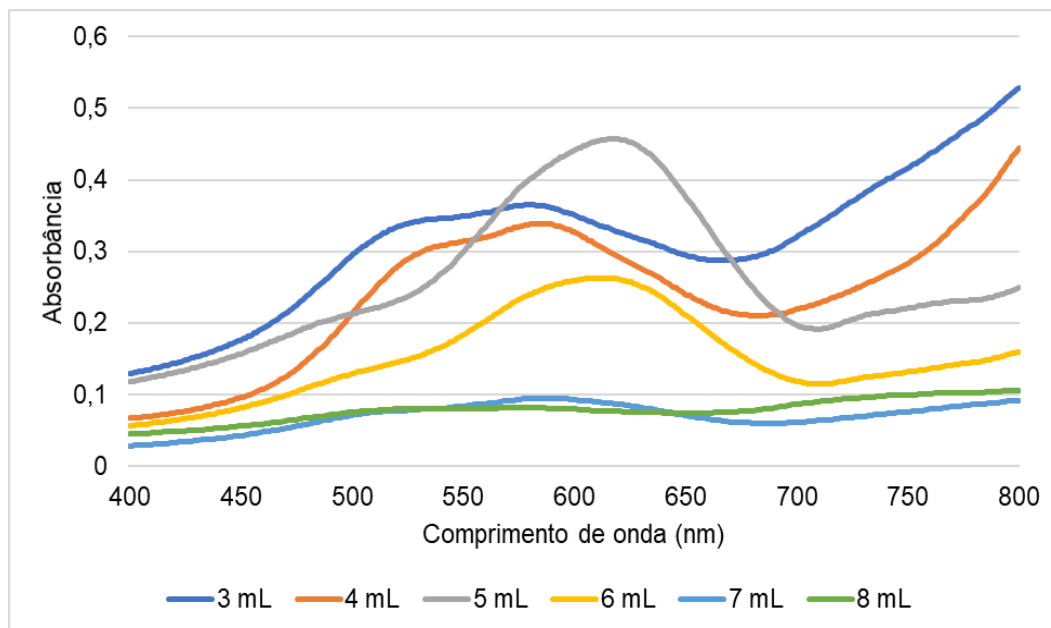
4.2. Atuação da água como solvente após a reação entre o formaldeído e ácido J.

4.2.1. Estudo da variação do volume de água

Com o intuito de realizar tais experimentos, foi primeiramente necessário estimar a concentração de formaldeído que resultaria em um sinal analítico de absorvância na ordem de 0,3 a 0,5 UA. A adição de água favorece a formação do corante azul, assim à medida que há a adição do solvente espera-se que haja o aumento da absorvância até um máximo. Após este ponto a água passar a atuar como um diluente. Tal experimento foi realizado a partir de 1 mL de ácido J (0,2%) em H₂SO₄ concentrado, 1 mL de formaldeído aquoso a 0,2 mg.mL⁻¹ e variação de 3 a 8 mL de água destilada.

Na figura 22, observa-se o comportamento esperado, pois a adição de 3 e 4 mL de água promovem a formação de uma banda próxima de 600 nm, resultante da coloração azulada. A partir de 5 mL de H₂O, a quantidade de água passa a ser suficiente para estabilizar o grupo cromóforo, mas com 6 mL ocorre o decaimento do sinal analítico, assim como para os volumes de 7 e 8 mL iniciando o processo de diluição.

Figura 22 – Espectro de absorção entre 800 a 400 nm do produto de derivatização entre formaldeído ($0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$) e ácido J (0,2%) em H_2SO_4 com variação do volume de água entre 3 a 8 mL.



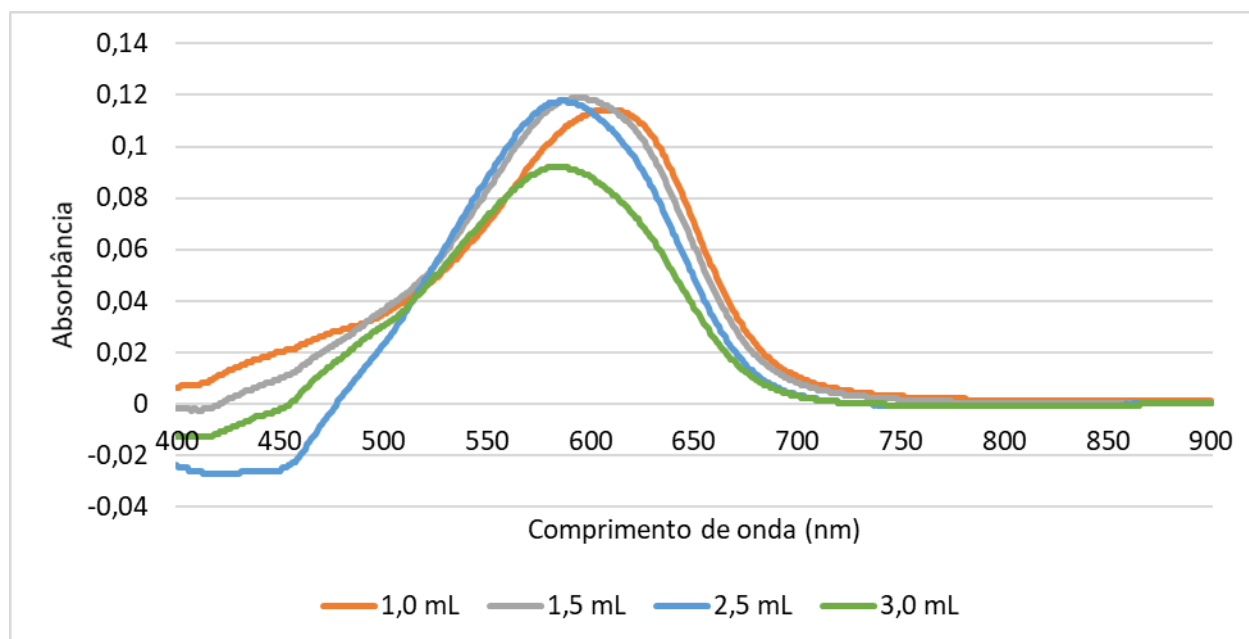
Fonte: Autor (2020).

4.2.2. Estudo da variação volume da solução de ácido J

Com os resultados obtidos anteriormente, realizou-se o teste de variação de volume do ácido J ao utilizar entre 1,0 a 3,0 mL de ácido J (0,2%) em H_2SO_4 concentrado, 1 mL de formaldeído aquoso a $0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$ e 5 mL de água destilada.

Os resultados indicaram que a partir de 3 mL da solução de ácido J há a diminuição do sinal analítico, juntamente do efeito batocrômico (Figura 23). Com o excesso de reagente nem todas as moléculas do reagente participam da reação, esse efeito batocrômico pode estar relacionado à própria coloração da solução reagente em excesso.

Figura 23 – Espectro de absorção entre 900 a 400 nm do produto de derivatização entre formaldeído ($0,2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) e ácido J em H_2SO_4 (0,2%) com variação do volume de ácido J entre 1 a 3 mL e solvatação por H_2O .



Fonte: Autor (2020).

4.3. Atuação da solução de acetato de amônio como diluente após a reação entre o formaldeído e ácido J.

4.3.1. Estudo da variação do volume de acetato de amônio

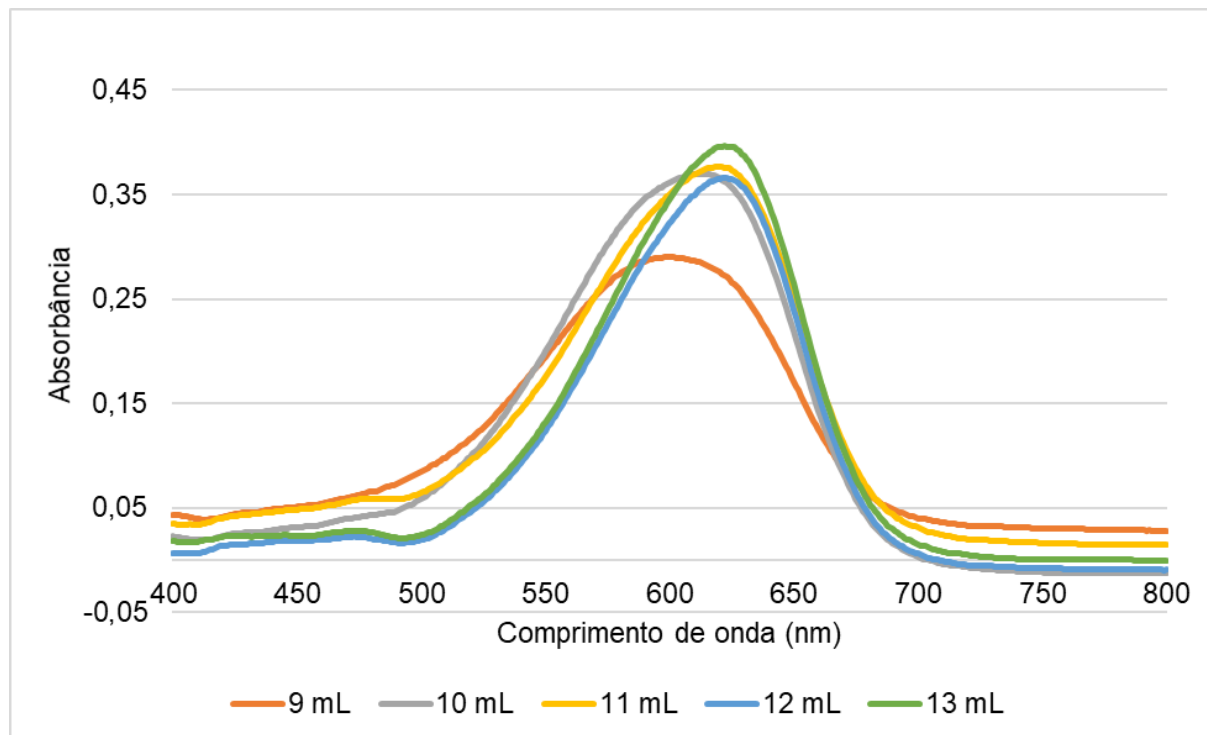
Segundo Sawicki e colaboradores (1962), caso somente a água seja usada como solvente de diluição, será formada uma solução levemente turva e levemente desbotada. Se o etanol ou metanol forem utilizados para diluição uma cor instável será resultante, todavia quando uma solução 25% de acetato de amônio aquoso é empregada a absorvidade molar atinge $21000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ com a diminuição de apenas 0,1 UA em 10 minutos.

O aumento da concentração de acetato de amônio em água para 50% produz uma absorvidade molar de $31000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ e o decréscimo de 0,1 UA ocorre após 150 minutos. Outras soluções aquosas também foram testadas como diluentes: fosfato trissódico, acetato de potássio, sulfato de amônio e oxalato de amônio, entretanto nenhum deles apresentou resultados satisfatórios.

As condições experimentais para avaliar a influência da variação do volume de acetato de amônio aquoso como diluente na reação entre o ácido J em H_2SO_4 e o formaldeído foram: 2,5 mL da solução de ácido J (0,2%) em ácido sulfúrico

concentrado, 1 mL da solução aquosa de formaldeído ($7,5 \mu\text{g.mL}^{-1}$) e variação do volume da solução de acetato de amônio (50% m/V) entre 9 a 13 mL.

Figura 24 – Espectro de absorção entre 800 a 400 nm do produto de derivatização entre formaldeído ($7,5 \mu\text{g.mL}^{-1}$) e ácido J (0,2%) em H_2SO_4 com variação do volume de acetato de amônio aquoso (50%) entre 9 a 13 mL.



Fonte: Autor (2020).

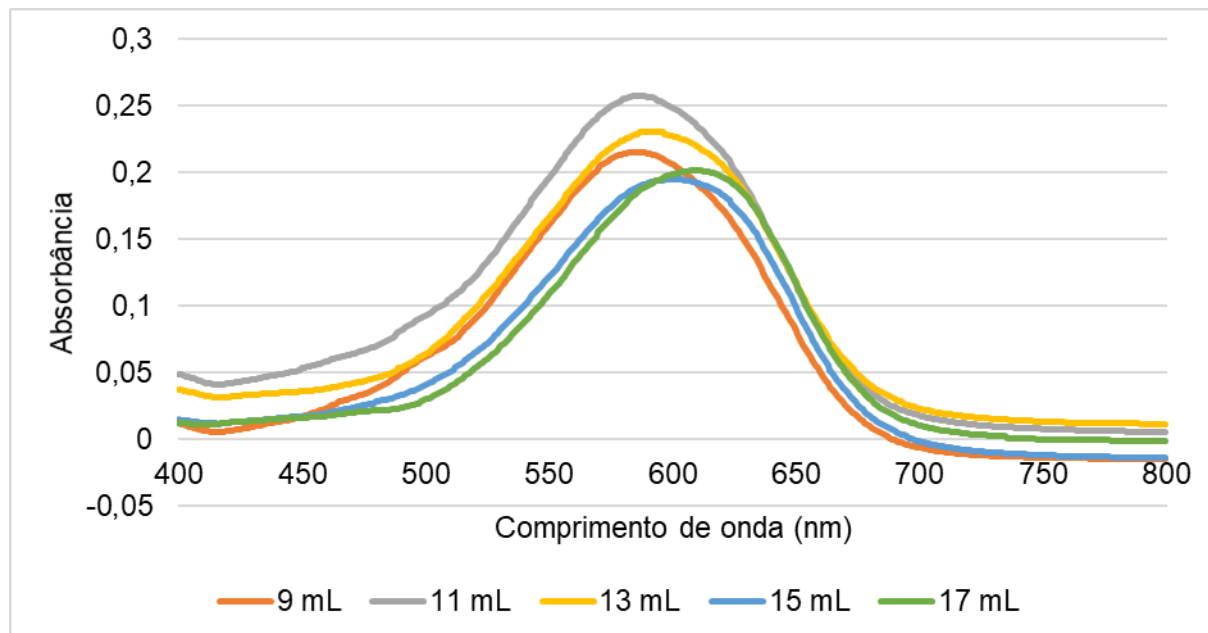
Ao observar a figura 24, têm-se que 9 mL de acetato de amônio ainda não são suficientes para a solvatação do produto de derivatização, mas a partir de 10 mL até 13 mL têm-se uma pequena variação do sinal analítico, visto que a tonalidade da coloração azul pouco é alterada. Além disso, a adição da solução de acetato de amônio desloca o máximo do pico para maiores comprimento de onda.

É necessário destacar que ao utilizar 12 e 13 mL de acetato de amônio, assim como no branco analítico há a sua precipitação. Desta maneira, foi averiguada a performance da solução de 30% de acetato de amônio aquoso utilizando 2,5 mL da solução de ácido J (0,2%) em ácido sulfúrico concentrado, 1 mL da solução aquosa de formaldeído ($7,5 \mu\text{g.mL}^{-1}$) e variação do volume da solução de acetato de amônio (30% m/V) entre 9 a 17 mL.

No espectro representado na figura 25, constata-se que o melhor volume de acetato de amônio aquoso 30% para a solvatação do cromóforo é de 11 mL de

solução. Esta condição será empregada na próxima etapa para o estudo de variação do volume da solução de ácido J em H_2SO_4 .

Figura 25 – Espectro de absorção entre 800 a 400 nm do produto de derivatização entre formaldeído ($7,5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) e ácido J em H_2SO_4 (0,2%) com variação do volume de acetato de amônio aquoso (30%) entre 9 a 17 mL.



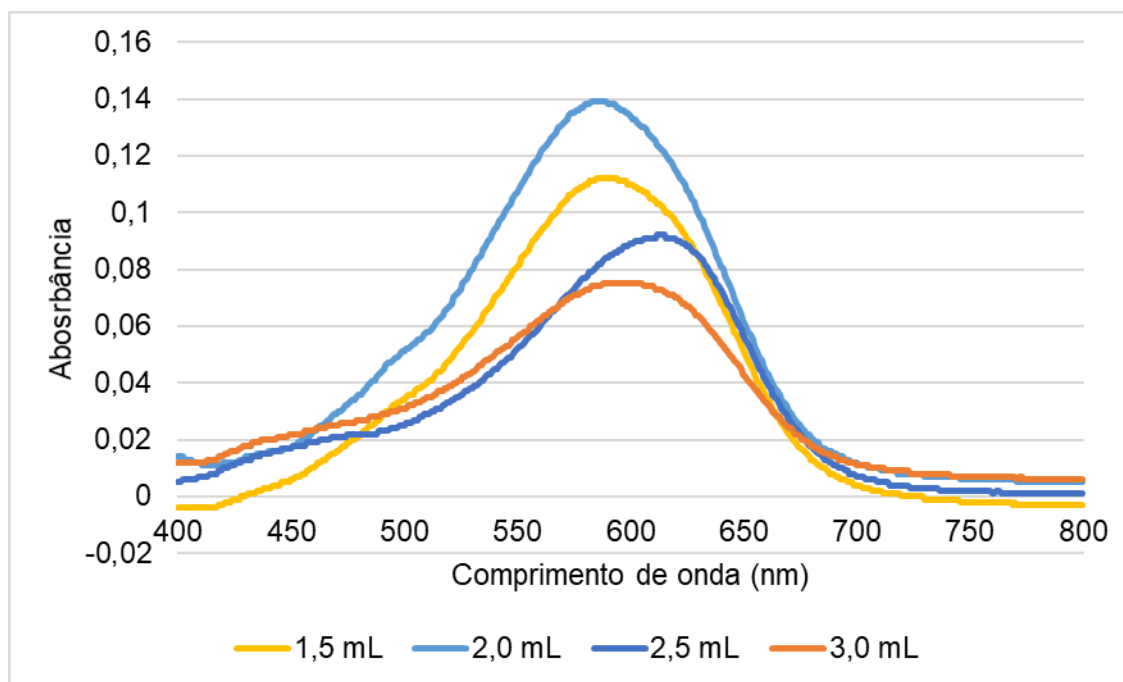
Fonte: Autor (2020).

4.3.2. Estudo da variação volume da solução de ácido J

Os volumes das soluções de reagentes empregadas no experimento foram: 1 mL da solução aquosa de formaldeído ($7,5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), 11 mL da solução de acetato de amônio (30% m/V) e variação do volume do ácido J (0,2%) em ácido sulfúrico concentrado entre 1,5 a 3,0 mL.

Por meio da figura 26, é possível atestar que 2,0 mL de ácido J em H_2SO_4 é a melhor condição para a reação utilizando o acetato de amônio 30% com diluente. O decréscimo de sinal analítico a partir de 2,5 mL é um comportamento esperado, já que o próprio reagente possui uma coloração acinzentada e nem todas as moléculas de ácido J acabaram reagindo com o formaldeído.

Figura 26 – Espectro de absorção entre 800 a 400 nm do produto de derivatização entre formaldeído ($7,5 \mu\text{g.mL}^{-1}$) e ácido J em H_2SO_4 (0,2%) com variação do volume do ácido J entre 1,5 a 3,0 mL e solvatação em acetato de amônio (30%).



Fonte: Autor (2020).

4.3.3. Estudo da influência de interferentes na reação entre o ácido J e formaldeído

Os três principais tipos de interferentes que podem ocorrer na reação de derivatização são: 1) compostos que apresentem um espectro similar ao obtido pelo produto de derivatização, 2) compostos que reagem com o reagente, no caso ácido J, 3) compostos que reagem com o formaldeído (SAWICKI et al., 1963).

As reações de derivatização geralmente sofrem interferências por compostos similares ao formaldeído, como aldeídos alifáticos e cetonas, entretanto a especificidade de “xanthylium dyes” na reação entre o formaldeído e estes reagentes deve-se ao efeito estérico pelos dois grupamentos ácidos sulfônicos (KAMEL & WIZINGER, 1960 apud SAWICKI et al., 1963, p. 1462).

Tendo em vista que a proposta do trabalho é o desenvolvimento de uma metodologia analítica para determinação de formaldeído em atmosfera, os estudos preliminares foram baseados somente em potenciais interferentes atmosféricos como o etanol e acetaldeído.

4.3.3.1. Estudo da influência do etanol na reação de derivatização entre o formaldeído e ácido J

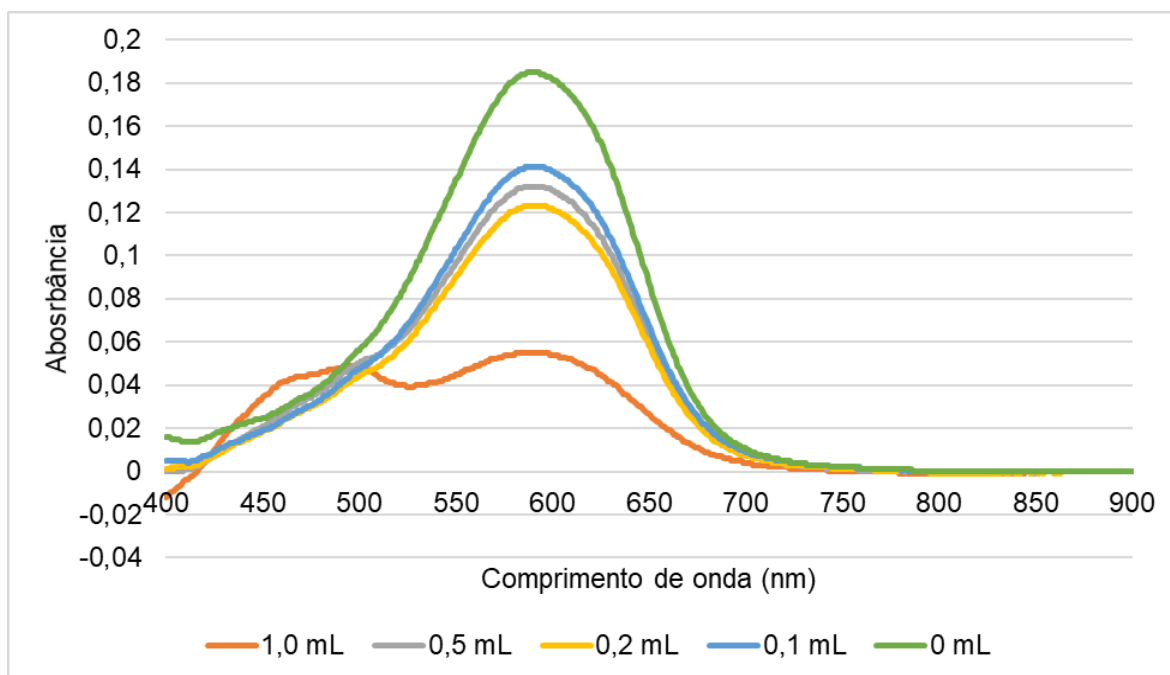
Com o objetivo de avaliar o impacto no sinal da reação de derivatização pela presença de etanol foram adicionados volumes da solução de etanol grau analítico contendo uma concentração 100 vezes maior em comparação à solução de formaldeído, por meio dessa variação de volume foram obtidas razões de concentração etanol/formaldeído entre 100 a 10.

As condições experimentais para o testar a interferência pelo etanol foram: 2,0 mL da solução de ácido J (0,2%) em ácido sulfúrico concentrado, 1 mL da solução de formaldeído aquoso ($7,5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), 10 mL da solução de acetato de amônio aquoso (30% m/V) e variação do volume etanol aquoso entre 0 a 1 mL.

A partir dos resultados obtidos demonstrados na figura 27, constata-se que numa razão molar EtOH/formaldeído > 10 é suficiente para promover o decréscimo do sinal analítico, com uma pequena variação desse decréscimo para razão molar EtOH/formaldeído entre 10 a 50, enquanto para razões superiores a 100 o sinal é drasticamente influenciado.

Vale destacar que a concentração de etanol atmosférico em ambientes internos é usualmente muito baixa e inferior aos níveis de formaldeído, entretanto sua oxidação forma o acetaldeído, que por sua vez também é um interferente na reação da derivatização.

Figura 27 – Espectro de varredura entre 900 a 400 nm do produto de derivatização entre formaldeído ($7,5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) e ácido J em H_2SO_4 (0,2%) com variação do volume do EtOH PA ($750 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) entre 0 a 1,0 mL e solvatação em acetato de amônio (30%).



Fonte: Autor (2020).

4.3.3.2. Estudo da influência do acetaldeído na reação de derivatização entre o formaldeído e ácido J

Juntamente com o formaldeído, o acetaldeído são os compostos carbonílicos com as concentrações mais expressivas em atmosfera, podendo atingir concentrações iguais ou até superiores em relação ao formaldeído em ambientes fechados (LOVREGLIO et al., 2009). Isto é muito característico em atmosferas brasileiras, já que o etanol é amplamente utilizado como combustível e o acetaldeído é componente comum da emissão veicular com este tipo de combustível. (PEREIRA et al., 2003).

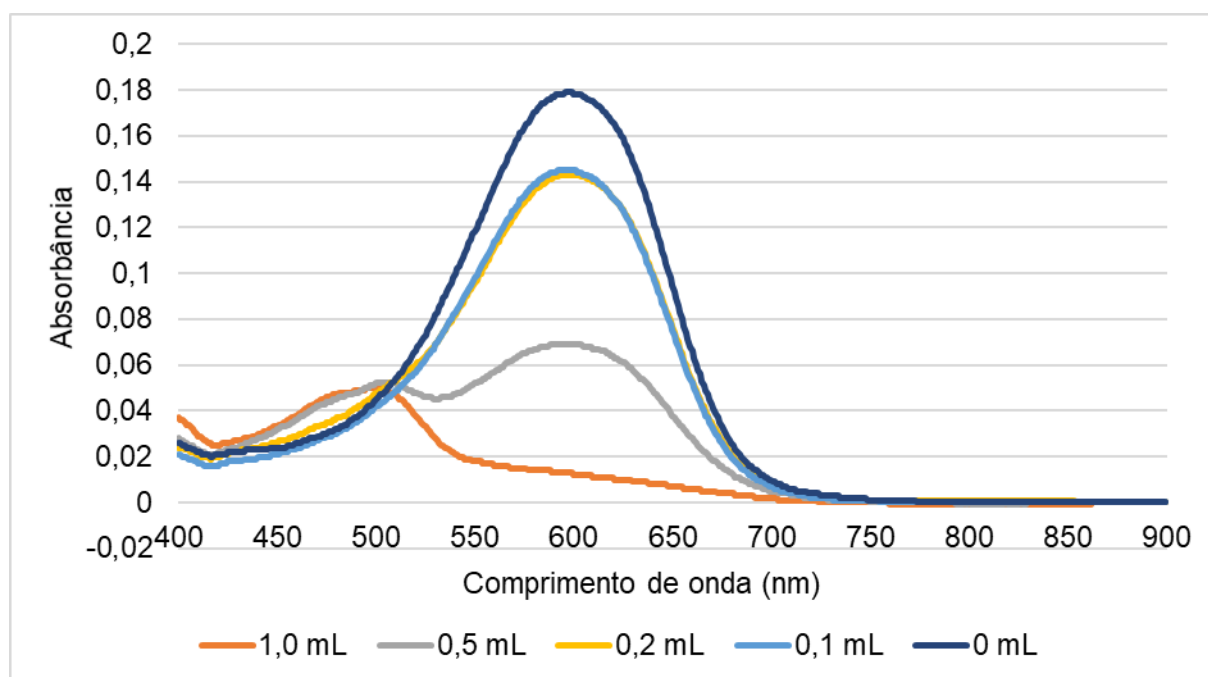
Desta maneira, estudou-se a influência do acetaldeído na reação de derivatização por meio da adição de volumes da solução de acetaldeído aquosa contendo uma concentração 100 vezes maior em comparação à solução de formaldeído, a partir dessa variação de volume foram obtidas razões de concentração acetaldeído/formaldeído entre 100 a 10.

As condições experimentais para o testar a interferência pelo acetaldeído foram: 2,0 mL da solução de ácido J (0,2%) em ácido sulfúrico concentrado, 1 mL da solução de formaldeído aquoso ($7,5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), 10 mL da solução de acetato de

amônio aquoso (30% m/V) e variação do volume acetaldeído (750 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) entre 0 a 1 mL.

Conforme a figura 28, têm-se que razões de concentração acetaldeído/formaldeído a partir de 10 já começam a impactar na determinação de formaldeído, na razão de 50 e 100 é possível observar que à medida que o sinal analítico decresce, acontece a formação de uma banda por volta da região entre 450-500 nm, o que pode indicar a formação de um composto quando o acetaldeído está em excesso.

Figura 28 – Espectro de varredura entre 900 a 400 nm do produto de derivatização entre formaldeído (7,5 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) e ácido J em H_2SO_4 (0,2%) com variação do volume de acetaldeído (750 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) entre 0 a 1,0 mL e solvatação em acetato de amônio (30%).



Fonte: Autor (2020).

A interferência nesse tipo de método ocorre quando algum composto orgânico sofre hidrólise pelo ácido sulfúrico gerando formaldeído. Estudos mostram o ácido J não é interferido por acetaldeído, propionaldeído e acroleína, somente aldeídos alifáticos resultam em interferência negativa, mas grandes quantidades seriam necessárias (SAWICKI et al.,1962).

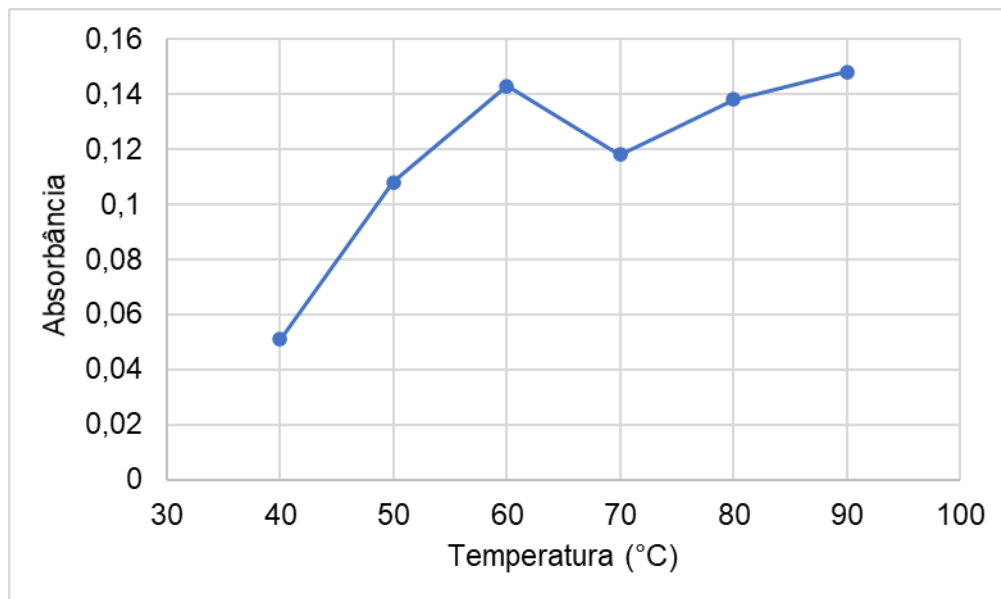
No caso do ácido cromotrópico como reagente, a interferência por outros aldeídos é baixa, os aldeídos saturados resultam numa interferência positiva de 0,01%, assim como a acroleína. Etanol e álcoois de maiores pesos moleculares e olefinas causam uma interferência negativa, mas concentrações de álcool em ar são

usualmente muito menores que a concentração de formaldeído. Fenóis resultam em interferência negativa de 10 a 20% quando presentes em excesso na ordem de 8:1 de formaldeído, entretanto a sua presença na atmosfera é menor que essa proporção. Etileno e propileno em excesso na ordem de 10:1 acarreta numa interferência negativa de 5 a 10% e o 3-metil-1,3-butadieno em excesso de 15: de formaldeído apresenta uma interferência negativa de 15%. Por fim, hidrocarbonetos aromáticos também constituem em uma interferência negativa (DEPARTAMENT OF HEALTH, EDUCATION AND WELFARE, 1962).

4.4. Variação das condições de amostragem de coleta com microimpinger

A reação de derivatização envolvendo os corantes xantílicos pode ser acelerada mediante elevadas temperaturas, conseqüentemente diminuindo o tempo de amostragem e análise do formaldeído. Portanto diferentes temperaturas foram testadas a partir do aquecimento do vial que constitui o microimpinger (Figura 29).

Figura 29 – Medidas de absorvância em 580 nm relativas ao produto de derivatização com o ácido cromotrópico em diferentes temperaturas (40 a 90 °C) amostradas durante 60 min e vazão de 400 mL.min⁻¹.

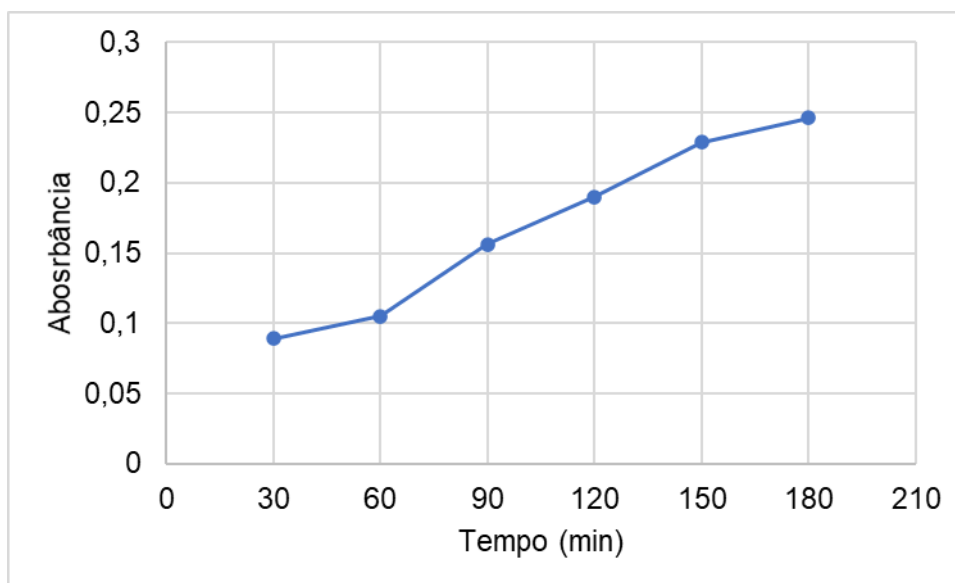


Fonte: Autor (2020).

Na figura acima observa-se que um pequena diferença nos valores de absorvância na faixa de temperatura entre 60 e 90 °C, portanto a menor temperatura foi adotada a fim de preservar o microamostrador.

O tempo de amostragem foi outro fator estudado (Figura 30), entretanto tempos superiores a 180 minutos foram descartados uma vez que o método se tornaria seria muito prolongado. Como pode ser observado o sistema de amostragem mantém suas características de eficiência de coleta até o tempo de 180 min, limitado para este estudo.

Figura 30 – Medidas de absorbância em 580 nm relativas ao produto de derivatização com o ácido cromotrópico em diferentes tempos de amostragem (30 a 180 min) amostradas sob 60 °C e vazão de 400 mL.min⁻¹.

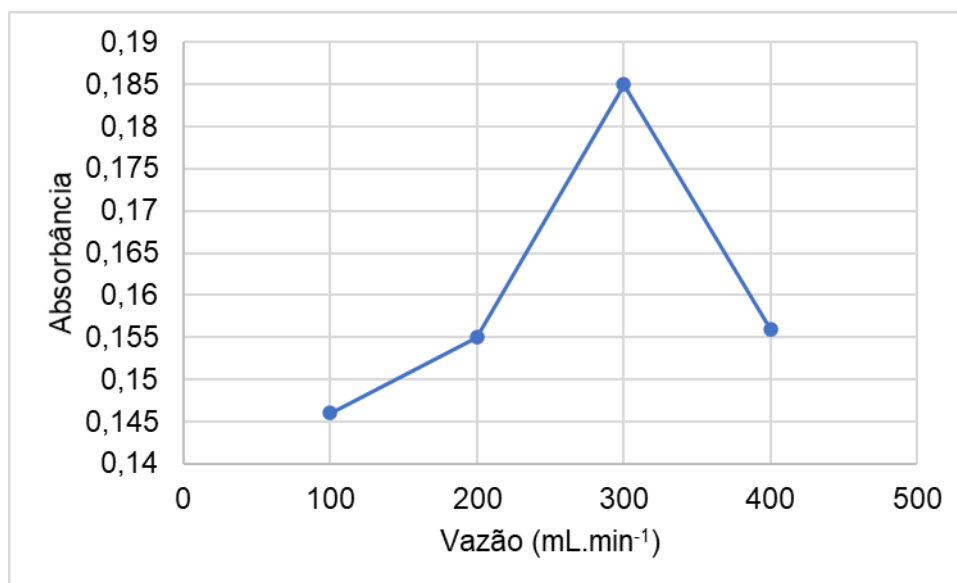


Fonte: Autor (2020).

O tempo de amostragem adotado para a análises posteriores, principalmente para a construção da curva analítica foi de 60 min, visto que muitas alíquotas seriam necessárias. Entretanto, maiores tempos de amostragens podem ser empregados caso haja a necessidade de amostragem em ambientes com baixos concentração de formaldeído atmosférico.

Por fim, a vazão de amostragem foi o último parâmetro avaliado. Vazões entre 100 a 400 mL.min⁻¹ foram testadas conforme apresentado na figura 31.

Figura 31 – Medidas de absorbância em 580 nm relativas ao produto de derivatização com o ácido cromotrópico em diferentes vazões de amostragem (100 a 400 mL.min⁻¹) amostradas sob 60 °C e durante 60 min.



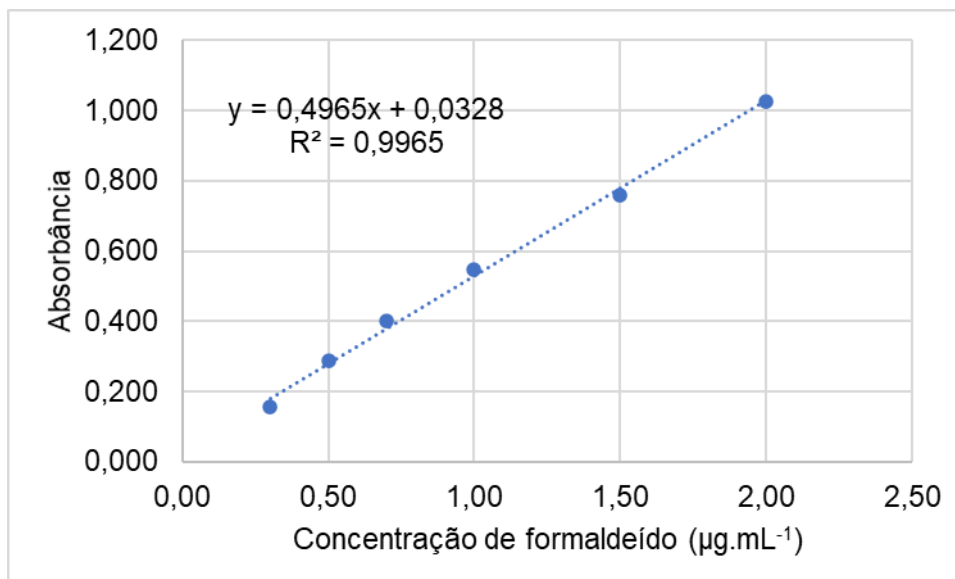
Fonte: Autor (2020).

A vazão de 300 mL.min⁻¹ demonstrou ser a melhor condições experimental, isso deve-se pelo fato de que em 400 mL.min⁻¹ a passagem rápida da amostra gasosa, com o borbulhamento intenso não favorece a transferência de fase gas-líquido, conseqüentemente diminuindo o sinal analítico.

4.5. Preparação da curva de calibração para determinação de formaldeído atmosférico

O primeiro teste foi realizado para verificar o comportamento do sinal da reação de derivatização com diferentes concentrações de formaldeído presente em solução aquosa (Figura 32).

Figura 32 – Curva de calibração para diferentes concentrações de soluções de formaldeído aquoso obtida por medida espectrofométrica em $\lambda=580$ nm.

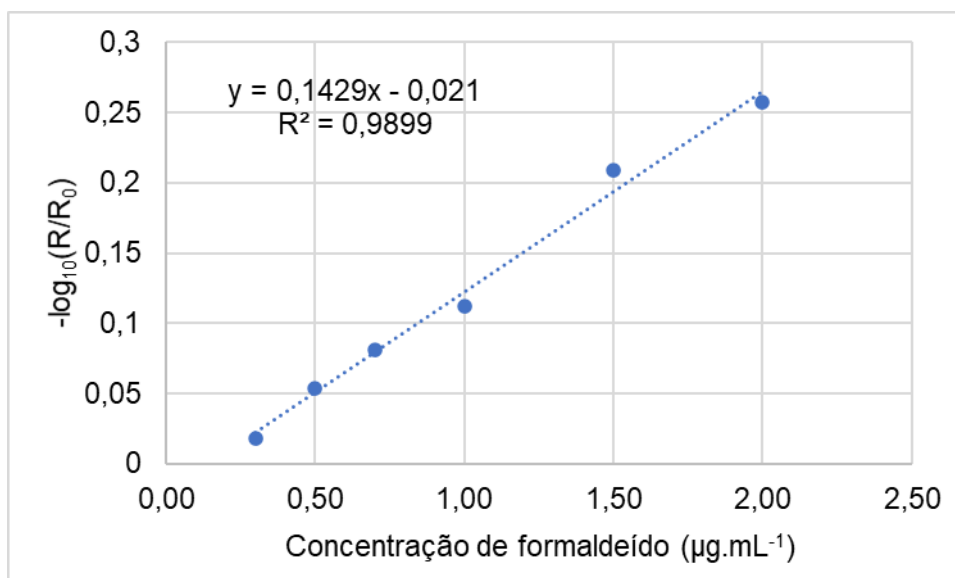


Fonte: Autor (2020).

Observou-se que a curva apresentou boa linearidade ($r=0,9965$), demonstrando que o método reacional do ácido cromotrópico responde linearmente ao aumento de concentrações das soluções de formaldeído.

A fim de averiguar a eficiência do método quando a determinação é feita com o uso das imagens digitais, as mesmas soluções preparadas previamente foram analisadas gerando a curva de calibração apresentada na figura 33.

Figura 33 – Curva de calibração para diferentes concentrações de soluções de formaldeído aquoso obtida pela digitalização de imagens relativas ao canal verde do RGB.



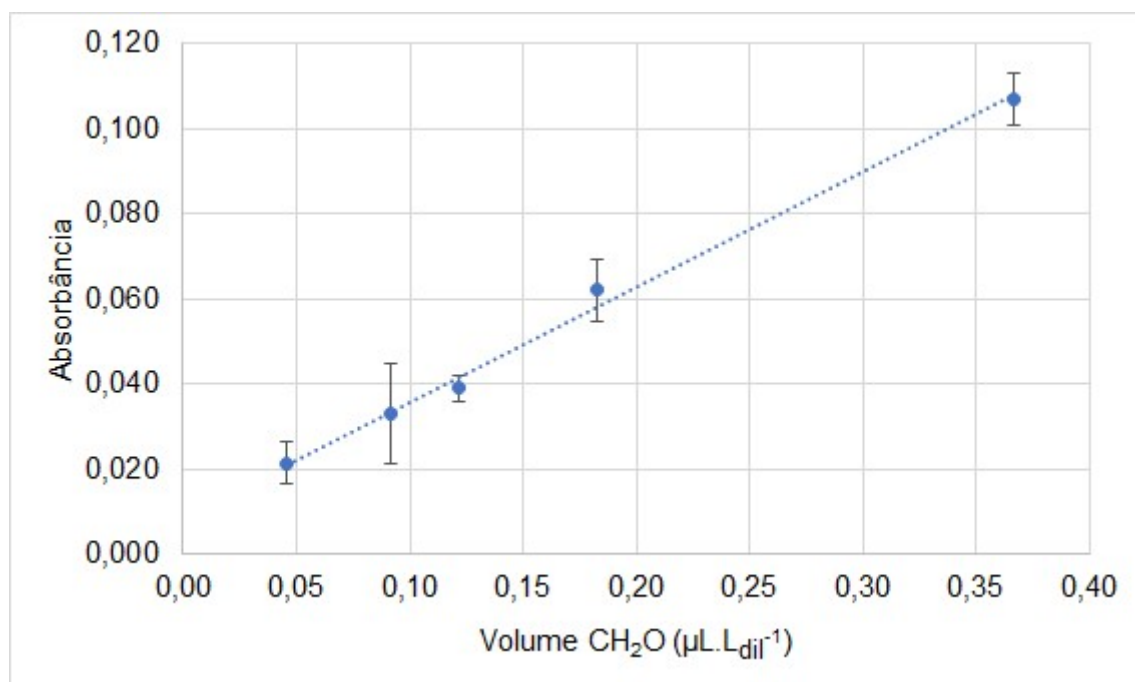
Fonte: Autor (2020).

A curva de calibração obtida apresentou o comportamento semelhante pela análise espectrofotométrica com um coeficiente de bom relação linear ($r=0,9899$) também demonstrando uma análise conveniente e alternativa para a reação entre o formaldeído líquido e o ácido cromotrópico em ácido sulfúrico. Isto sugere que a determinação de formaldeído pode ser feita por ambos os métodos de determinação.

4.5.1. Preparação da curva de calibração com o gerador de atmosfera padrão para determinação de formaldeído atmosférico

Nesta etapa, o tempo de amostragem e a vazão de amostragem foram fixados em 60 minutos e $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. As concentrações de formaldeído foram obtidas a partir do sistema de diluição descrito na seção 3.2. O sistema foi ajustado para trabalhar na faixa de concentração de 30 a 245 ppbv (46 a $367 \text{ nL}\cdot\text{L}^{-1}$) formando uma curva de calibração (Figura 32).

Figura 34 – Curva de calibração de formaldeído utilizando o sistema gerador de atmosfera padrão avaliadas por espectrofotometria em 580 nm. Vazão de amostragem de $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e tempo de amostragem de 60 minutos.

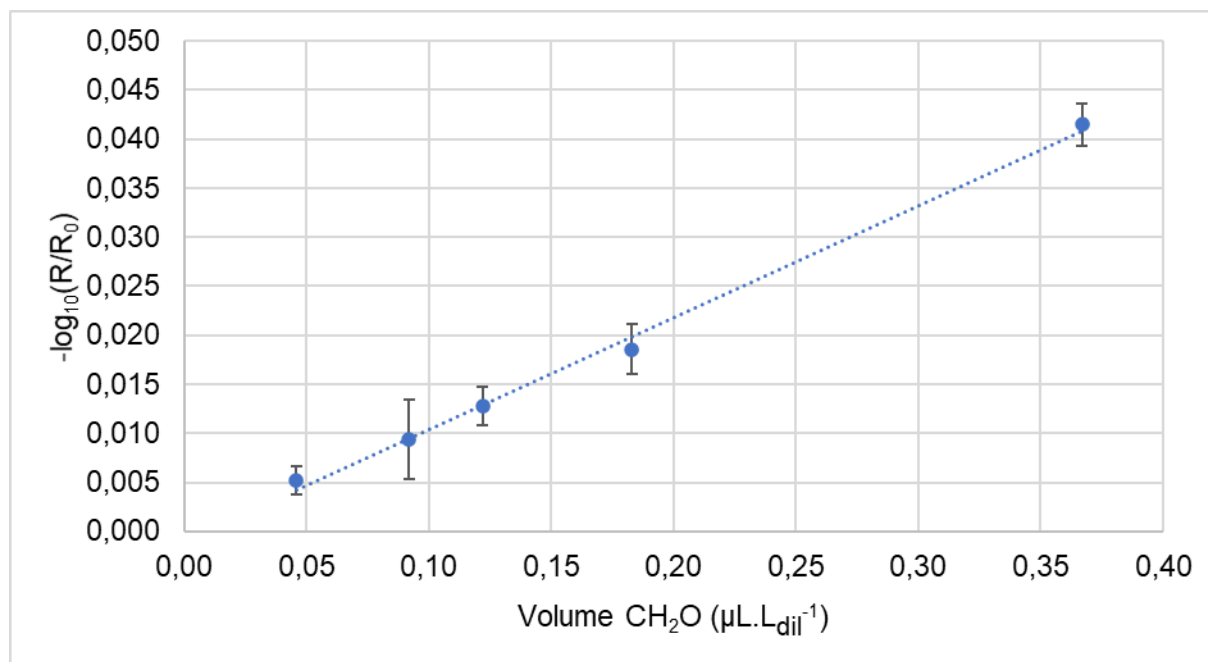


Fonte: Autor (2020).

Apesar da vazão testada anteriormente tenha demonstrado bons resultados em $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, o valor de $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ foi adotado para evitar perda de solução

coletora. A figura 34 mostrou que a absorvância é diretamente proporcional à concentração do formaldeído mesmo numa grande faixa de trabalho. As mesmas soluções dos produtos cromóforos foram determinadas para o método das imagens digitais gerando a curva de calibração apresentada na Figura 35.

Figura 35 – Curva de calibração de formaldeído utilizando o sistema gerador de atmosfera padrão avaliada pela imagens digitais relativas ao canal verde do RGB. Vazão de amostragem de 150 mL.min⁻¹ e tempo de amostragem de 60 minutos.



Fonte: Autor (2020).

Assim como a curva por espectrofotometria, o método pela digitalização de imagens também apresentou uma boa correlação entre sinal analítico e concentração de analito. Apesar da sensibilidade do método por imagens digitais ser aproximadamente duas vezes menor em comparação à espectrofotometria, sua análise é rápida, cerca de 20 segundos para captura da imagens e 5 minutos para tratamento da imagens e pode ser realizada no próprio local de amostragem.

Os limites de detecção e quantificação foram determinados com base no desvio-padrão e na média de sete leituras de branco ($\bar{x} \pm s.t_{95\%/n^{1/2}}$) sendo apresentados na tabela 3:

Tabela 3 – Figuras de mérito analítico do método proposto por espectrofotometria e imagens digitais.

Parâmetros	Valores obtidos	
	Espectrofotometria	Imagens digitais
Faixa linear ($\mu\text{L}_{\text{CH}_2\text{O}} \cdot \text{L}_{\text{dil}}^{-1}$)	0,05 – 0,37	0,27 – 0,37
Equação da reta	$A_{580} = 0,2705[\text{CH}_2\text{O } \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}] + 0,0087$	$\text{ID} = 0,114[\text{CH}_2\text{O } \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}] - 0,001$
Limite de detecção	$0,0083 \mu\text{L}_{\text{CH}_2\text{O}} \cdot \text{L}_{\text{dil}}^{-1}$	$0,0886 \mu\text{L}_{\text{CH}_2\text{O}} \cdot \text{L}_{\text{dil}}^{-1}$
Limite de quantificação	$0,0249 \mu\text{L}_{\text{CH}_2\text{O}} \cdot \text{L}_{\text{dil}}^{-1}$	$0,2658 \mu\text{L}_{\text{CH}_2\text{O}} \cdot \text{L}_{\text{dil}}^{-1}$
R ²	0,9951	0,9962

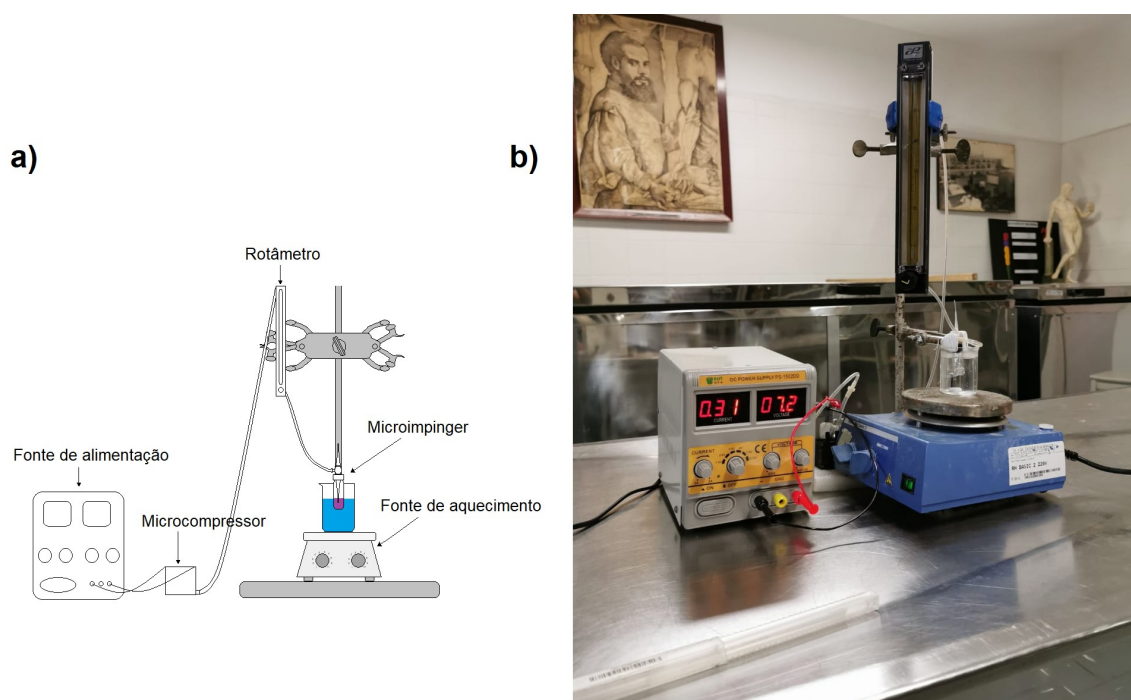
Fonte: Autor (2020).

Pelo fato de a curva de calibração de ter sido construída a partir de valores de concentrações de formaldeído em ar muito baixos, o valor de limite de detecção por imagens digitais ficou acima do valor inferior da curva. Desta maneira, é necessário aumentar o tempo de amostragem para garantir que os valores das amostras por meio das imagens digitais sejam alocados na faixa confiável da curva de calibração.

4.6. Análises de amostras reais

Nas amostras reais a configuração descrita na seção 3.3, em que um microcompressor foi utilizado para promover o a menor pressão necessária para a passagem de ar pela solução coletora. O microcompressor (M) é alimentado pela fonte variável (F), o vácuo gerado é medido pela rotâmetro (R) levando à passagem de ar pelo microimpinger (I) mergulhado em banho maria (Aq) (Figura 36).

Figura 36 – a) Esquema do sistema de amostragem b) Sistema para amostras de formaldeído em sistemas fechados.



Fonte: Autor (2020).

Os locais de amostragens selecionados foram:

- a) Laboratório A (usado para experimentos em química analítica), caracterizado como um ambiente fechado e com presença de diferentes contaminantes característicos do laboratório inclusive o analito que é gerado.
- b) Laboratório B (usado para a síntese de proteínas), caracterizado como um ambiente fechado e com presença de diferentes contaminantes característicos do laboratório, mas sem a mesma quantidade de analito do laboratório A.
- c) Laboratório C (usado para taxidermia), caracterizado como um ambiente fechado e com presença de diferentes contaminantes característicos do laboratório inclusive o próprio formaldeído utilizado como agente preservante.
- d) Biblioteca, caracterizado por um ambiente fechado com sistema de ar condicionado de diferentes contaminantes característicos do acervo e móveis.

e) Parte externa do laboratório A, caracterizado por um ambiente com emissão veicular próximo ao estacionamento e a rodovia.

Pereira (2001) num estudo anterior, realizou coletas nos pontos de amostragem a e d (Tabela 4). Ambos os métodos utilizam a mesma vazão de amostragem ($150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), mas tempo de amostragem distintos. O sistema de gotas suspensas necessitou de 3 minutos, enquanto o método descrito nesse trabalho precisou de tempos variados entre 10 a 30 minutos.

Tabela 4 – Valores de concentrações de formaldeído atmosférico obtidos por microamostragem/análise espectrofotometria e imagens digitais e sistema de gotas suspensas.

Local de amostragem	Conc. de CH_2O (ppbv)		
	Sist. Gotas suspensas	microamostragem/análise espectrofotometria	microamostragem/análise imagens digitais
Laboratório A	84	102,7	102,8
Laboratório B	-	34,9	35,1
Laboratório C	-	121,5	163,7
Laboratório C próximo à fonte emissora	-	222,5	204,7
Biblioteca	23	78,6	71,1
Parte Externa	-	46,4	40,5

Fonte: Autor (2020).

A partir dos valores apresentados na tabela 4, observa-se os valores obtidos nos três métodos são similares no laboratório A. Esperava-se uma alta concentração

de formaldeído proveniente do uso frequente desse deste reagente e pela emissão contínuo pela sistema de emissão do padrão gasoso.

Os valores obtidos para a biblioteca não podem ser comparados, visto que as condições durante a amostragens foram diferentes, pois neste trabalho o coletor foi posicionado dentro de uma sala de estudos localizada perto do acervo, o qual passava por limpeza com produtos químicos.

O laboratório B trata-se de um ponto de coleta em que há a emissão de diferentes compostos orgânicos voláteis utilizados na síntese de proteínas, entretanto sem a presença do formaldeído, portanto em comparação ao valor do laboratório A, o valor obtido acabou sendo o esperado.

No caso do laboratório C, o primeiro valor é referente a coleta próxima à bancada em que são as peças utilizadas durante a aulas de anatomia são preparadas. O valor de concentração do formaldeído não é tão alto devido a favorável dispersão do contaminante, visto que as janelas e portas ficam constantemente abertas.

A segunda amostragem no laboratório C ocorreu próximos ao tanques em que as maiores peças de exposição são mergulhadas em formol 5 a 7%. Antes da coleta os tanques ficaram abertos por aproximadamente 2 minutos. O valor de 204 e 222 ppbv para os métodos desenvolvidos nesse trabalho são similares ao encontrados em outros estudos envolvendo laboratórios de anatomia (OHMICHI et al., 2006) (VOHRA, 2011) (SAOWAKON et al., 2015) (SCHEEPERS et al., 2018)

Em comparação ao valores recomendados pela Organização Mundial da Saúde de 80 ppbv, o laboratório C seria o mais afetado visto que a emissão contínua de formol por 5 minutos é suficiente para superar o valor em três vezes.

5. Conclusões

Nesse estudo foi descrito o desenvolvimento de um método analítico para a determinação de um composto gasoso a partir da microamostragem e empregando a abordagem de processamento de imagens digitais na região do espectro eletromagnético visível. Os corante xantílicos ácido J e ácido cromotrópico demonstraram ser bons formadores de grupos cromóforos tornando o método seletivo e rápido, mediante a utilização de ácido sulfúrico concentrado.

A utilização de um sistema padrão gasoso possibilita a formação de misturas gasosas com concentrações conhecidas e variáveis. A variação dos parâmetros de amostragens permitiu aprimorar o método, potencializando a difusão do gás através da solução coletora, conseqüentemente diminuindo o tempo de coleta.

As curvas de calibração para ambos os métodos de determinação do analito forneceram boa resposta para o padrão gasoso, o método é capaz de detectar baixas concentrações do contaminante na ordem de ppb com pouco tempo de amostragem.

O sistema de análise proposto apresenta vantagens pois apresenta uma montagem simples a partir de materiais convencionais e de baixo custo. A utilização do processamento de imagens digitais consiste numa alternativa de detecção tornando o método mais portátil, possibilitando análises *in situ*. As análises de amostras reais demonstraram que o método é capaz de distinguir concentrações do contaminante em ambientes internos com características distintas.

5.1. Perspectivas futuras

Mediante as propriedades fluorescentes dos corantes xantílicos, medidas portáteis com esse tipo de análise podem ser feitas utilizando um sistema de detecção à base de LEDs. O mesmo tipo de abordagem pode ser empregado para a análises espectrofotométricas e outras reações colorimétricas envolvendo diferentes aldeídos contaminantes, como por exemplo o acetaldeído, podem ser estudadas.

6. Referências bibliográficas

- Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail – ANSES. **Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel: Le formaldéhyde.** Lyon, 2017. Disponível em: https://www.anses.fr/fr/system/files/RECVLEP_formaldehyde_v10_pourconsultation.pdf. Acesso em: 03 Abr. 2018.
- Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail – ANSES. **Valeurs guides de qualité d'air intérieur: Le formaldéhyde.** Lyon, 2007. Disponível em: <https://www.anses.fr/fr/system/files/AIR2004etVG002Ra.pdf>. Acesso em: 03 Abr. 2018.
- ALMEIDA-SILVA, M.; ALMEIDA, S.; WOLTERBEEK.; H. Elderly exposure to indoor air pollutants. **Atmos. Environ.**, v, 85, p. 54-63. 2014.
- ALTEMOSE, B.; GONG, J.; ZHU, T.; HU, M.; ZHANG, L.; CHENG, H.; ZHANG, L.; TONG, J.; KIPEN, H. M.; OHMAN-STRICKLAND, P.; MENG, Q.; ROBSON, M. G.; ZHANG, J. Aldehydes in relation to air pollution sources: A case study around the Beijing Olympics. **Atmospheric Environment**, v. 109, p. 61-69. 2015.
- ALTSHULLER, A. P.; MILLER, D. L. SLEVA, S. F. Determination of Formaldehyde in Gas Mixtures by the Chromotropic Acid. **Analytical Chemistry**, v. 33, n. 4, p. 621-625. 1961.
- ALVES, C.; ACIOLE, S. Formaldeído em escolas: uma revisão. **Quim. Nova.** vol. 35, n. 10, p. 2025-2039. 2012.
- BAKER, R. The generation of formaldehyde in cigarettes - Overview and recent experiments. **Food Chem. Toxicol.**, v. 44, n. 11, p. 1799-1822. 2006.
- Beratungsgesellschaft für integrierte Problemlösungen - BiPRO. **Screening study to identify reductions in VOC emissions due to the restrictions in the VOC content of products: Final Report.** Brussels, 2002. Disponível em: [ec.europa.eu › pdf › 2002_02_bipro_final_report](http://ec.europa.eu/pdf/2002_02_bipro_final_report) Acesso em: 04 Fev. 2020.
- BROMBACH, C. C.; PICHLER, T. Determination of ultra-low volatile mercury concentrations in sulfur-rich gases and liquids. **Talanta**, v. 199, p.277-284. 2019.
- BUDIMAN, H.; MULYANA, M. R.; ZUAS, O. Preparation of calibration standard gas mixtures by primary gravimetric method: a case study on 960 µmol/mol of carbon dioxide in a nitrogen matrix. **Engineering and Applied Science Research**, v. 45. n. 3. p. 173-179. 2019.
- CARDOSO, A. A. **Estudos sobre a produção de misturas gasosas padronizadas a partir do método de difusão.** Orientador: Luiz Roberto de Moraes

Pitombo. 1986. Tese (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.

- CARMO, A.; PRADO, R. **Qualidade do Ar Interno**. 1999. Texto Técnico - Departamento de Engenharia de Construção Civil, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1999.

- CHOU, C.; CHANG, J.; ZEN, J. Effective analysis of gaseous formaldehyde based on a platinum-deposited screen-printed edge band ultramicroelectrode coated with Nafion as solid polymer electrolyte. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 147, p. 669-675. 2010.

- CUSTÓDIO, D.; GUIMARÃES, C. S.; VARANDAS, L.; ARBILLA, G. Pattern of volatile aldehydes and aromatic hydrocarbons in the largest urban rainforest in the Americas. **Chemosphere**, v. 79, n. 11, p. 1064-1069. 2010.

- DAMAS, R. D. **Crises Econômicas Internacionais**. 1. ed. São Paulo: Saraiva, 2016. 360 p.

- DOUGHERTY, G. **Digital Image Processing for Medical Applications**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 462 p.

- DIEMINGER, W.; HARTMANN, G. K.; LEITINGER, R. Pollution of the Upper Atmosphere. *In*: DIEMINGER, W.; HARTMANN, G. K.; LEITINGER, R. **The Upper Atmosphere**. 1st. ed. Berlin: Springer, 1996. 1014 p.

- DINH, T. V.; KIM, S. Y.; SON, Y. S.; CHOI, I. Y.; PARK, S. R.; SUNWOO, Y.; KIM, J. C. Emission characteristics of VOCs emitted from consumer and commercial products and their ozone formation potential. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 12, p. 9345-9355. 2015.

- DU, J. C.; SUN, D. W. Recent developments in the applications of image processing techniques for food quality evaluation. **Trends in Food Science & Technology**, v. 15, n. 5, p. 230-249. 2004.

- European Environment Agency – EEA. **Air pollution sources**. Disponível em: <https://www.eea.europa.eu/themes/air/air-pollution-sources-1>. Acesso: 11 mar. 2020.

- Environmental Protection Agency - EPA; **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.

- Environmental Protection Agency - EPA. **Why Indoor Air Quality is Important to Schools**. Disponível em: <https://www.epa.gov/iaq-schools/why-indoor-air-quality-important-schools>. Acesso: 29 jan. 2020.

- FAGNANI, E.; PEZZA, L.; MELIOS, C.; PEZZA, H.; Chromotropic acid-formaldehyde reaction in strongly acidic media. The role of dissolved oxygen and replacement of concentrated sulphuric acid. **Talanta**, v. 60, n.1, p. 171-176. 2003.

- FEIGL, F.; ANGER, V.; **Pruebas a la gota en analisis organico**. México: El Manual Modern, 1980. p. 455.

- FRANCO, A.; COSTA, M.; DURAO, A.; OLIVEIRA, A.; FALOPPA, A.; ALMEIDA, B.; FILHO, R.; CAMARA, N.; MARCOURAKIS, T.; LIMA, W.; Formaldehyde induces lung inflammation by an oxidant and antioxidante enzymes mediated mechanism in the lung tissue. **Toxicol. Lett.**, v. 207, n. 3, p. 278-285. 2011.

- GANDENBERGER, F. **A new J-acid method for the detection of formaldehyde**. Disponível em: <https://ethos.bl.uk/OrderDetails.do?uin=uk.bl.ethos.599295>. Acessado em: 19 mar. 2018.

- GEORGHIOU, P.; HO, C. The chemistry of the chromotropic acid method for the analysis of formaldehyde. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 67, n. 5, p. 871-876. 1989.

- GODISH, T. **Indoor Air Pollution Control**. 1st ed. Boca Raton: CRC Press, 1989. 416 p.

- Government of Canada. **Causes of poor indoor air quality**. Disponível em: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/air-quality/causes-poor-indoor-air-quality.html>. Acesso em: 29 jan. 2020.

- GROSJEAN, D.; WILLIAMS, E.; GROSJEAN, E.; ANDINO, J.; SEINFELD, J. Atmospheric Oxidation of Biogenic Hydrocarbons: Reaction of Ozone with β -Pinene, D-Limonene and trans-Caryophyllene. **Environ. Sci. Technol.**, v. 27, p. 2754-2758. 1993.

- GUGLIELMINO, M.; BERNHARDT, P.; TROCQUET, C.; SERRA, C.; CALVÉ, S. On-line gaseous formaldehyde detection by a microfluidic analytical method based on simultaneous uptake and derivatization in a temperature controlled annular flow. **Talanta**, v. 172, p. 102-108. 2017.

- GUO, X.; CHEN, Y.; JIANG, H.; QIU, X.; YU, D. Smartphone-Based Microfluidic Colorimetric Sensor for Gaseous Formaldehyde Determination with High Sensitivity and Selectivity. **Sensors (Switz.)**, v. 18, n. 9, p. 3141-3152. 2018.

- HAGLUND, H. Determination of low concentrations of acetaldehyde in ethylene oxide. **Talanta**. v. 11, p. 1581-1584, 1964.

- HANSSON, P.; STYMME, H. **VOC sorption of activity related contaminants – influence of boundary layer diffusion**. Proceedings: Indoor Air 2002. p. 6. Monterey: California.

- HARROP, O. **Air Quality Assessment and Management: A Practical Guide.** 1st ed. Boca Raton: CRC Press, 2003. 400 p.
- Health Canada – ASC. **Residential Indoor Air Quality Guideline: Formaldehyde.** Ontario, 2006. Disponível em: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/publications/healthy-living/residential-indoor-air-quality-guideline-formaldehyde.html>. Acesso em: 03 Abr. 2018.
- HEINSOHN, R. J. CIMBALA, J. M. **Indoor Air Quality Engineering: Environmental Health and Control of Indoor Pollutants.** 1st ed. Boca Raton: CRC Press, 2003. 920 p.
- HICKLIN, W.; FARRUGIA, P.; SINAGRA, E. Investigations of VOCs in and around buildings close to service stations. **Atmospheric Environment**, v. 172, p. 93-101. 2018.
- HWANG, S. H.; LEE, G. B.; KIM, I. S.; PARK, W. M. Formaldehyde and carbon dioxide air concentrations and their relationship with indoor environmental factors in daycare centers. **Journal of the Air & Waste Management Association.** v. 67, n. 3, p. 306-312. 2017.
- HERRINGTON, J.; HAYS, M. Technical note: Concerns regarding 24-h sampling for formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein using 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH)-coated solid sorbents. **Atmospheric Environment**, v. 55, p. 179-184. 2012.
- HO, S.; HO, K.; SIMON, H.; DAI, W. Technical Note: Concerns on the Use of Ozone Scrubbers for Gaseous Carbonyl Measurement by DNPH-Coated Silica Gel Cartridge. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 13, n. 4, p. 1151-1160, 2013.
- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER – IARC. **IARC Monographs: Review of Humans Carcinogens**, vol. F. Lyon, 2012. p. 401-436.
- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER – IARC. **Outdoor Air Pollution - IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans**, n. 9. Lyon, 2016. 454 p.
- JENDRAL, J. A.; MONAKHOVA, Y. B.; LACHENMEIER, D. W. Formaldehyde in Alcoholic Beverages: Large Chemical Survey Using Purpald Screening Followed by Chromotropic Acid Spectrophotometry with Multivariate Curve Resolution. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2011, p. 1-11. 2011.
- KILIÇ, V.; ALANKUS, G.; HORZUM, N.; MUTLU, A. Y.; BAYRAM, A.; SOLMAZ, M. E. Single-Image-Referenced Colorimetric Water Quality Detection Using a Smartphone. **ACS Omega**, v. 3, p. 5531-5536. 2018.
- KIM, J.; KIM, S.; LEE, K.; YOON, D.; LEE, J.; JU, D. Indoor aldehydes concentration and emission rate of formaldehyde in libraries and private reading rooms. **Atmospheric Environment.** v. 71, p. 1-6. 2013.

- KOHL, S. K.; LANDMARK, J. D.; STICKLE, D. F. Demonstration of Absorbance Using Digital Color Image Analysis and Colored Solutions. **Journal of Chemical Education**, v. 83, n. 4, p. 644-646. 2006.

- LAMARCA, R. S.; LUCHIARI, N. C.; BONJORNO, A. F.; PASSARETTI FILHO, J.; CARDOSO, A. A.; GOMES, P. C. F. L. Determination of formaldehyde in cosmetic products using gas-diffusion microextraction coupled with a smartphone reader. **Anal. Methods**, v. 11, p. 3697-3705. 2019.

- LANDRIGAN, P. J.; ETZEL, R. A. **Textbook of Children's Environmental Health**. 1st. ed. Oxônia: Oxford University Press, 2013. 588 p.

- LANGER, S.; BEKÖ, G.; BLOOM, E.; WIDHEDEN, A.; EKBERG, L. Indoor air quality in passive and conventional new houses in Sweden. **Building and Environment**, v. 93, p. 92-100. 2018.

- LODGE, J. **Methods of Air Sampling and Analysis**. 3. ed. Michigan: Lewis Publishers, 1989. 784 p.

- LOVREGLIO, P.; CARRUS, A.; IAVICOLI, S.; DRAGO, I.; PERSECHINO, B.; SOLEO, L. Indoor formaldehyde and acetaldehyde levels in the province of Bari, South Italy, and estimated health risk. **J. Environ. Monit.**, v. 11, n. 5, p. 955-961. 2009.

- LYNCH, A. L. **Evaluation Ambient Air Quality By Personnel Monitoring: Volume 1: Gases and Vapors**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2019. 379 p.

- MADUREIRA, J.; PACIÊNCIA, I.; RUFO, J.; RAMOS, E.; BARROS, H.; TEIXEIRA, J. P.; FERNANDES, E. O. Indoor air quality in schools and its relationship with children's respiratory symptoms. **Atmospheric Environment**, v. 118, p. 145-156. 2015.

- MARCHAND, C.; CALVÉ, S. L.; MIRABEL, P.; GLASSER, N.; CASSET, A.; SCHNEIDER, N.; DE BLAY, F. Concentrations and determinants of gaseous aldehydes in 162 homes in Strasbourg (France). **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 3, p. 505-516. 2008.

- MARTINS, A. G. M. **Computação Instrumental**. Engenharia Ambiental – Unesp/Sorocaba. Disponível em: <https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:JFDx6Tiub9YJ:https://www.sorocaba.unesp.br/Home/Graduacao/EngenhariaAmbiental/antonio/imagens.pdf+&cd=17&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br&client=firefox-b-d>. Acesso: 11 jul . 2020.

- MANAHAN, S. **Química Ambiental**. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2016. 944 p.

- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA. **Cidades sustentáveis: qualidade do ar**. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar>. Acesso: 11 mar. 2020.

- MINISTÉRIO DO TRABALHO DO BRASIL. **Norma Regulamentadora 15:** Atividades e operações insalubres: Anexo XI. Brasília, 1978. 82 p.

- MORAND, C. P.; MAESANO, I. A. Air pollution: from sources of emissions to health effects. **Breathe**, v. 1, n. 2, p. 108-119. 2004.

- MORKNOY, D.; KHOMMONGKOL, P.; PRUEAKSASIT, T. Seasonal and Diurnal Concentrations of Ambient Formaldehyde and Acetaldehyde in Bangkok. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 216, p. 693–702. 2011.

- MUJAN, I.; ANDELKOVIC, A. S.; MUNCAN, V.; KLJAKIC, M.; RUZIC, D.; Influence of indoor environmental quality on human health and productivity - A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 217, p. 646-657. Apr. 2019.

- NAGANOWSKA-NOWAK, ANNA.; KONIECZKA, P.; PRZYJAZNY, A.; NAMIEŚNIK, J. Development of Techniques of Generation of Gaseous Standard Mixtures. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 35, n. 1, p. 31-55. 2005.

- National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH. **FORMALDEHYDE: METHOD 2016 - Issue 2.** Atlanta, 2016. Disponível em: <https://www.epa.gov/homeland-security-research/niosh-method-2016-formaldehyde>. Acesso em: 16 Mar. 2019.

- National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH. **Guidelines for Air Sampling and Analytical Method Development and Evaluation.** Cincinnati, 1995. Disponível em: www.cdc.gov/niosh/docs/pdfs. Acesso em 10 Fev. 2020.

- National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH. **Occupational Safety and Health Guideline for Formaldehyde: Potential Human Carcinogen.** Atlanta, 1988. Disponível em: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/81-123/pdfs/0293.pdf>. Acesso em: 03 Abr. 2018.

- NOGUEIRA, T.; DOMINUTTI P. A.; CARVALHO, L. R. F.; FORNARO, A.; ANDRADE, M. F.; Formaldehyde and acetaldehyde measurements in urban atmosphere impacted by the use of ethanol biofuel: Metropolitan Area of Sao Paulo (MASP), 2012–2013. **Fuel**, v. 134, p. 505-513. 2014.

- NORBACK, D. An update on sick building syndrome. **Curr. Opin. Allergy Clin. Immunol.**, v. 9, n. 1, p. 55-59. Feb. 2009.

- Occupational Safety & Health Administration - OSHA. **Related Information:** Chemical Sampling - Acrolein, Formaldehyde. Disponível em: <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org052/org052.html>. Acesso em: 04 mar. 2020.

- OHMICHII, K.; KOMIYAMA, M.; MATSUNO, Y.; TAKANASHI, Y.; MIYAMOTO, H.; KADOTA, T.; MAEKAWA, M.; TOYAMA, Y.; TATSUGI, Y.; KOHNO, T.; OHMICHII, M.; MORI, C. Formaldehyde Exposure in a Gross Anatomy Laboratory.

Personal Exposure Level Is Higher Than Indoor Concentration. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 13, n. 2, p. 120-124. 2019.

- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE – OMS. **WHO Guidelines for indoor air quality: Selected Pollutants**. Genebra, 2010. Disponível em: http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0009/128169/e94535.pdf. Acesso em 02 Abr. 2020.

- PASSARETTI FILHO, J. **Análise de imagens digitais para fins analíticos: Aplicações ambientais e tecnológicas**. Orientador: Arnaldo Alves Cardoso. 2015. 163 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2015.

- PASSARETTI FILHO, J; COSTA, M. A. M.; CARDOSO, A. A. A Micro-impinger Sampling Device for Determination of Atmospheric Nitrogen Dioxide. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 19, p. 2597-2603. 2019.

- PEREIRA, E. A. **Determinação de formaldeído em ar utilizando gotas suspensas**. Orientador: Arnaldo Alves Cardoso. 1997. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1997.

- PEREIRA, E.; CARDOSO, A.; DASGUPTA, P. Gota suspensa para avaliação de aldeído total no ar interno e externo do ambiente. **Quim. Nova**, v. 24, n. 4, p. 443-448. 2001.

- PEREIRA, E. A.; CARDOSO, A. A.; TAVARES, M. F. Determination of low-aliphatic aldehydes indoors by micellar electrokinetic chromatography using sample dissolution manipulation for signal enhancement. **Electrophoresis**, v. 24, n. 4, p. 700-706. 2003.

- PINTO, G. F.; ROCHA, D. P.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A.; SILVA, S. G. Indirect determination of formaldehyde by square-wave voltammetry based on the electrochemical oxidation of 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine using an unmodified glassy-carbon electrode. **Talanta**, v. 198, p. 237-241. 2019.

- PINTO, J. P.; SOLCI, M. C. Comparison of rural and urban atmospheric aldehydes in Londrina, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 18, n. 5, p. 928-936. 2007.

- PRETTO, A.; MILANI, M.; CARDOSO, A. Colorimetric determination of formaldehyde in air using a hanging drop of chromotropic acid. **J. Environ. Monit.** v. 2, n. 6, p. 566-570. 2000.

- PRZYK, E.; ŚWITAJ-ZAWADKA, A.; SZCZYGELSKA-TAO, J.; PRZYJAZNY, A.; BIERNAT, J. F.; NAMIEŚNIK, J. Preparation of Gaseous Standard Mixtures: Methods for Controlling the Amount of Components Generated in the Process of Thermal Decomposition of Immobilized Compounds. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 33, n. 3, p. 249-267. 2003.

- POPA, J.; HAGHIGHAT, F. **Characterization of the sink effect of the VOCs on building materials, with specific emphasis on painted surfaces**. Proceedings: Indoor Air 2002. p. 6. Monterey: California.
- RAMDZAN, A.; ALMEIDA, M.; McCULLOGH, M.; KOLEV, S. Development of a microfluidic paper-based analytical device for the determination of salivary aldehydes. **Analytica Chimica Acta**, v. 919, p. 47-54. 2016.
- RYAN, L.; NORRIS, R. **Cambridge International AS and A Level Chemistry Coursebook**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2014. 502 p.
- SALTHAMMER, T. Formaldehyde in the Ambient Atmosphere: From an Indoor Pollutant to an Outdoor Pollutant?. **Angew. Chem**, v. 52, n. 12, p. 3320-3327. 2013.
- SALTHAMMER, T.; MENTESE, S.; MARUTZKY, R. Formaldehyde in the Indoor Environment. **Chem. Rev.**, v. 110, p. 2536–2572. 2010.
- SALTHAMMER, T.; UHDE, E. **Organic Indoor Air Pollutants: Occurrence, Measurement, Evaluation**. 2. ed. Hoboken: Nova Jersey, 2009. 464 p.
- SANTANA, F. O.; CAMPOS, V. P.; SANTOS, I. F.; CRUZ, L. P. S.; BRITO, A. V. S. Seasonal quimiometric study of formaldehyde and acetaldehyde atmospheric levels and health risk assessment, in urban areas of Salvador-Bahia, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 524-531. 2019.
- SAOWAKON, N.; NGERNSOUNGNERN, P.; WATCHARAVITON, P.; NGERNSOUNGNERN, A.; KOSANLAVIT, R. Formaldehyde exposure in gross anatomy laboratory of Suranaree University of Technology: a comparison of area and personal sampling. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 19002-19012. 2015.
- SARMAH, M.; KHARE, P.; BARUAH, B. P. Gaseous Emissions During the Coal Mining Activity and Neutralizing Capacity of Ammonium. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223. p. 4795–4800. 2012.
- SAWICKI, E.; HAUSER, T.; McPherson, S. Spectrophotometric determination of formaldehyde and formaldehyde-releasing compounds with chromotropic acid, 6-amino-1-naphthol-3-sulfonic acid (J acid), and 6-anilino-1-naphthol-3-sulfonic acid (phenyl J acid). **Analytical Chemistry**, v. 34, n. 11, p. 1460-1465. 1962.
- SCHEEPERS, P.; GRAUMANS, M.; BECKMANN, G.; VAN DAEL, M.; ANZION, R.; MELISSEN, M.; PINCKAERS, N.; VAN WEL, L.; DE WERDT, L.; GELSING, V.; VAN LINGE, A. Changes in Work Practices for Safe Use of Formaldehyde in a University-Based Anatomy Teaching and Research Facility. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, v. 15, p. 2049-2071. 2018.
- SCHIRMER, W. N.; PIAN, L. B.; SZYMANSKI, M. S.; GAUER, M. A.; Air pollution in internal environments and sick building syndrome. **Ciênc. saúde coletiva**, v. 16, n. 8, p. 3583-3590. Aug. 2011.

- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. M. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 2016. 1152 p.
- SEKINE, Y.; KATORI, R.; TSUDA, Y.; KITAHARA, T. Colorimetric monitoring of formaldehyde in indoor environment using built-in camera on mobile phone. **Environmental Technology**, v. 37, n. 13, p. 1647-1655. 2016.
- SILVA, R. S.; BORGES, E. M. Quantitative Analysis Using a Flatbed Scanner: Aspirin Quantification in Pharmaceutical Tablets. **Journal of Chemical Education**, v. 96. p. 1519-1526. 2019.
- SILVEIRA, D.; FERNANDES, J.; PEREIRA, E. Evaluation of different colorimetric reagents for the determination of formaldehyde in indoor environments. **Quím. Nova**, v. 38, n. 6, p. 842-847. 2015.
- SIQUEIRA, F. **Sistemas e aplicações multimídia**. Aula 8 – Imagens. Disponível em: <https://sites.google.com/site/sistemaseaplicacoesmultimidia/aulas/aula-8---imagens>. Acesso: 11 jul . 2020.
- STÖNNER, C.; EDTBAUER, A.; WILLIAMS, J. Real-world volatile organic compound emission rates from seated adults and children for use in indoor air studies. **Indoor Air: International Journal of Indoor Environment and Health**, v. 28, p. 164-172. 2018.
- SOLDAT, D. J.; BARAK, P.; LEPORE, B. J. Microscale Colorimetric Analysis Using a Desktop Scanner and Automated Digital Image Analysis. **Journal of Chemical Education**, v. 86, n. 5, p. 617-620. 2009.
- SOUSA, E.; OLIVEIRA, F.; CARDOSO, A.; ANDRADE, J. A semi-continuous analyzer for the fluorimetric determination of atmospheric formaldehyde. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 20, n. 2, p. 259-265. 2009.
- TAGUCHI, S.; MURAI, K.; TAKAMATSU, M.; HAYAKAWA, Y.; TAMIZU, S.; KUWATA, M.; KATAYAMA, Y.; KARUMITZ, H.; HATA, N. Interpretation of the concentrations of aldehydes in rainwater over a wide area and local areas of Japan by some dominant factors. **Atmospheric Environment**, v. 61, p. 588-596.
- TANG, X.; MISZTAL, P. K.; NAZAROFF, W. W.; GOLDSTEIN, A. H. Volatile Organic Compound Emissions from Humans Indoors. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 23, p. 12686-12694. 2016.
- TORRE, M. H. L.; HERNANDEZ, M. R.; RODRIGUÉZ, J. R.; DOMÍNGUEZ, A. M. Diurnal and seasonal variations of carbonyls and their effect on ozone concentrations in the atmosphere of Monterrey, Mexico. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 65, n. 4, p. 2162-2906. 2015.
- TUROSKI, V (ed.). **Formaldehyde: Analytical Chemistry and Toxicology Industrial Hygiene Sampling**, Washington, D. C.: ACS publications, 1985. 393 p.

- UNITED STATES DEPARTMENT OF HEALTH, EDUCATION AND WELFARE. **Public Health Engineering Abstracts**, Cincinnati: Public Health Service, 1963.

- VOHRA, M. S. Personal formaldehyde exposure level in the gross anatomy dissecting room at college of medicine King Saud University Riyadh. **Int. J. Occup. Med. Environ. Health**, v. 24, n. 1, p. 108-113. 2011.

- WALSH, P.; DUDNEY, C.; COPENHAVER, E. **Indoor Air Quality**. Boca Raton: CRC Press, 1983. 216 p.

- WANG, H.; XIANG, Z.; WANG, L.; JING, S. LOU, S.; TAO, S.; LIU, J.; YU, M.; LI, L.; CHEN, Y.; WIEDENSOHLER, A.; CHEN, C. Emissions of volatile organic compounds (VOCs) from cooking and their speciation: A case study for Shanghai with implications for China. **Science of The Total Environment**, v. 621, p. 1300-1309. 2018.

- WESCHLER, C.; CARSLAW, N. Indoor Chemistry. **Environ. Sci. Technol.**, v, 52, p. 2419-2428. 2018.

- WINBERRY JR, W.; TEJADA, S.; LONNEMAN, B.; KLEINDIENST, T. Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology]. **Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air**: Compendium Method TO-11A. 2 ed. Cincinnati: United States Environmental Protection Agency, 1999. 56 p.

- YANG, X.; WANG, Y.; LIU, W.; ZHANG, Y.; ZHENG, F.; WANG, S.; ZHANG, D.; WANG, J. A portable system for on-site quantification of formaldehyde in air based on G-quadruplex halves coupled with A smartphone reader. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 75, p. 48-54. 2016.

- ZELIGER, H. **Human Toxicology of Chemical Mixtures**. 2. ed. Londres: Elsevier, 2011. 574 p.

- ZHANG, S.; SHAPIRO, N.; GEHRKE, G.; CASTNER, J.; LIU, Z.; GUO, B.; PRASAD, R.; ZHANG, J.; HAINES, S.; KORMOS, D.; FREY, P.; QIN, R.; DANNEMILLER, K. Smartphone App for Residential Testing of Formaldehyde (SmART-Form). **Building and Environment**, v. 148, p. 567-578. 2019.

- ZURAIMI, M.; WESCHLER, C.; THAM, K.; FADEYI, M. The impact of building recirculation rates on secondary organic aerosols generated by indoor chemistry. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 25, p. 5213-5223. 2007.