

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES REAGENTES COLORIMÉTRICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO EM AMOSTRAS DE AR EM AMBIENTES INTERNOS

Darllene Silveira, Jessica Oliveira Fernandes e Elisabete Alves Pereira*

Departamento de Física, Química e Matemática, CCTS, Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba, 18052-780 Sorocaba – SP, Brasil

Recebido em 12/11/2014; aceito em 10/03/2015; publicado na web em 08/05/2015

EVALUATION OF DIFFERENT COLORIMETRIC REAGENTS FOR THE DETERMINATION OF FORMALDEHYDE IN INDOOR ENVIRONMENTS. Different colorimetric reagents, the Nash reagent (acetylacetone/ammonia solution), Purpald (4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole/sodium hydroxide solution) and 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone (MBTH), were evaluated for the determination of formaldehyde in indoor air samples. Analytical parameters such as color stability of the product formed, sampling efficiency and reaction conditions were compared for the methodologies. Several method validation parameters were determined for the three colorimetric methods. The MBTH method showed better results and was used for the determination of formaldehydes in indoor environments.

Keywords: formaldehyde; colorimetric reagents; indoor air samples.

INTRODUÇÃO

Inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos, em níveis traços, estão presentes na atmosfera, tanto em estado gasoso como contido em aerossóis. Eles são considerados poluentes quando suas concentrações atingem valores que afetam a saúde humana, a vida animal e vegetal ou quando podem causar danos a vários tipos de materiais.¹

A poluição atmosférica tornou-se o centro das atenções das políticas de saúde pública e de pesquisas científicas principalmente após o marco dos episódios agudos de poluição do ar que ocorreu durante o grande *smog* de Londres em 1952 provocado pela alta quantidade de fuligem e compostos de enxofre.² A poluição passou a ser um conceito de amplo conhecimento e preocupação da sociedade, e essa tem buscado soluções para o problema. Hoje, a poluição das grandes cidades está sendo monitorada e praticamente todas elas possuem políticas públicas para o controle de emissões. No entanto, a população está longe de conviver em ambientes seguros. Estudos sobre a qualidade do ar de ambientes fechados (*indoor*) mostraram que esses ambientes podem apresentar níveis de poluentes mais elevados do que em ambientes abertos. De acordo com a Agência de Proteção Ambiental (EPA, *Environmental Protection Agency*), dependendo do local, o ar de ambientes fechados pode estar de 2 a 10 vezes mais contaminado do que em locais abertos.³ Esse comportamento está relacionado ao fato de que os ambientes fechados normalmente possuem várias fontes de emissão que ficam restritas ao volume de ar do ambiente, situação que piora quando ocorre baixas taxas de troca de ar entre os ambientes internos e externos. Esse conjunto de ocorrências favorece o aumento da concentração de poluentes químicos e biológicos no ambiente.^{4,5}

A baixa qualidade do ar nesses ambientes se torna um problema grave desde que a maioria das pessoas que vivem nas grandes cidades passa boa parte de seus dias em ambientes fechados, como em suas residências, escritórios, veículos, *shopping centers*, entre outros.⁶ Como resultado dessa frequente exposição às mais variadas formas de poluentes, o ser humano está mais suscetível aos seus efeitos, com consequências diretas em sua saúde.⁷ Entre os contaminantes químicos frequentemente presentes em ambientes internos, os aldeídos de baixa massa molar, especialmente formaldeído e acetaldeído que são mais

comuns, tem despertado um interesse particular devido aos seus efeitos adversos à saúde. O formaldeído, que é usualmente o aldeído mais abundante encontrado em amostras de ar em ambientes fechados, é o mais estudado uma vez que foi reclassificado pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC, *International Agency for Reserach on Cancer*) do grupo 2A (provavelmente carcinogênico para humanos) para o grupo 1 (carcinogênico para humanos).⁸

As principais fontes de aldeídos em ambientes fechados incluem fumaça de cigarro e a emissão direta, proveniente de materiais sintéticos que contêm resinas de formaldeído, comumente utilizadas na manufatura de divisórias e móveis, solventes, tintas, produtos de limpeza e revestimentos.⁹ Mesmo quando presentes no ar em baixas concentrações, a exposição prolongada aos aldeídos pode resultar em efeitos crônicos e agudos para a saúde humana, podendo causar desde irritação dos olhos, do trato respiratório, pulmões e pele, a depressão do sistema nervoso central, dor de cabeça e fadiga.¹⁰ Além disso, são atribuídos a alguns deles (formaldeído e acetaldeído) potencial carcinogênico, uma vez que possuem a capacidade de inibir sítios ativos das proteínas.^{11,12} Muitos aldeídos têm também se mostrado altamente citotóxico e genotóxico devido ao ataque nucleofílico aos grupos aminos e sulfidrila das proteínas, ácidos nucleicos e aminoácidos.¹²

Apesar de reconhecer que os aldeídos de baixa massa molar, principalmente formaldeído, contribuem para a deterioração da qualidade do ar de ambientes internos, a legislação Brasileira só estabelece padrões de qualidade do ar interno referente a este poluente para locais de trabalho. Em adição, poucos estudos sobre a concentração de formaldeído têm sido feitos em ambientes internos nos últimos anos no Brasil. A amostragem passiva tem se mostrado conveniente para esse tipo de estudo, uma vez que apresenta como vantagens baixo custo e fácil utilização. Entretanto, a utilização desse tipo de amostrador para a determinação de aldeídos em amostras de ar é um assunto pouco explorado. Esse fato pode ser observado em uma pesquisa na *Web Of Science* que registraram 28 artigos publicados no período de 1995 a 2015 (palavras chaves: *aldehydes, passive sampler and indoor air*), sendo 15 deles utilizando como adsorvente 2,4 dinitrofenilhidrazina (sendo 11 amostradores comerciais), 01 utilizando o reagente de purpald, 02 utilizando como adsorvente MBTH, 02 utilizando a dansilhidrazina, 01 utilizando como adsorvente reativo

*e-mail: ealves@ufscar.br

4-ciano-2- etoxibenzil hidroxilamina e os demais não estavam disponíveis para consulta ou não especificava o reagente. Com base nessas informações, este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de três diferentes métodos colorimétricos, MBTH, acetilacetona e purpald, para determinação de formaldeído em amostras de ar de ambientes internos utilizando amostragem passiva.

Cabe mencionar que os reagentes colorimétricos avaliados neste trabalho já foram utilizados separadamente para a determinação de formaldeído em amostras de ar, entretanto um estudo comparativo de desempenho entre os três métodos para matriz ambiental destacando vantagens e desvantagens de cada método, pelo nosso conhecimento, não está descrito na literatura. O único estudo comparativo entre esses reagentes descrito na literatura envolve matriz alimentar.¹³

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos

Para as determinações de formaldeído foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis Cirrus 80 FEMTO com cela de vidro (10 mm de caminho ótico e 2,0 mL de volume).

A agitação mecânica foi feita utilizando uma mesa agitadora *shaker* orbital digital (SP Labor).

Reagentes, padrões e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Cloreto férrico hexahidratado, MBTH, purpald e acetilacetona foram obtidos da Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, USA), trietanolamina, ácido sulfâmico e ácido acético glacial foram obtidos da Merck (Darmstadt, Germany). A água deionizada utilizada nos experimentos foi proveniente do sistema de purificação Millipore Milli-Uni-Direct Q® 3UV (Millipore Corporation, Bedford, USA).

As soluções diluídas de formaldeído foram preparadas a partir das soluções estoque padrão A ou B. A solução estoque padrão A (1000 mg L⁻¹) foi preparada diluindo-se 270 µL de uma solução de formaldeído 37% (m/m) em 100 mL de água deionizada. Essa solução é estável por três meses.¹⁴ A solução estoque padrão B (10 mg L⁻¹) foi preparada diariamente diluindo-se 100 µL da solução padrão A em 10 mL de água deionizada.

A preparação e estabilidade dos reagentes específicos são descritos a seguir:

Método MBTH

A solução estoque de MBTH 0,5% m/v foi preparada diariamente dissolvendo-se o reagente em água deionizada. A solução oxidante contendo 1% m/v de cloreto férrico e 1,6% m/v de ácido sulfâmico foi preparada dissolvendo-se os reagentes em 100 mL de água deionizada; essa solução foi estocada no refrigerador por três meses.¹⁴ A solução de trietanolamina (TEA) 10% v/v foi preparada em água deionizada. Essa solução pode ser armazenada por uma semana, sendo mantida em um frasco âmbar em temperatura ambiente.

Método acetilacetona

A solução estoque do reagente de Nash foi preparado diariamente dissolvendo 3,75 g de acetato de amônio em 20 mL de água deionizada. Após a solubilização do sal, foi adicionado à esta solução 75 µL de ácido acético e 50 µL de acetilacetona. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL e o volume foi ajustado com água deionizada.^{15,16}

Método purpald

A solução estoque foi preparada diariamente dissolvendo-se

25 mg do reagente de purpald em 25 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol L⁻¹.¹⁷⁻¹⁹

A solução de periodato de sódio foi preparada diariamente dissolvendo-se 176 mg do sal em 25 mL de NaOH 0,2 mol L⁻¹.

Metodologia

Os padrões com diferentes concentrações de formaldeído foram preparados transferindo volumes apropriados da solução estoque padrão B de formaldeído para balões volumétricos de 10 mL. O procedimento de derivação de cada método é descrito a seguir.

Método MBTH

Em cada balão volumétrico, contendo formaldeído, foram adicionados 150 µL da solução estoque de MBTH 0,5% m/v e 200 µL de TEA 10% v/v, sendo o volume completado com água deionizada. Os balões permaneceram em repouso e sob abrigo da luz por 1 h. Após o tempo de reação, a solução contida no balão foi transferida para um tubo de ensaio e 2,0 mL da solução oxidante de cloreto férrico/ácido sulfâmico foram adicionados a cada tubo. Os tubos permaneceram em repouso por 12 min. Após o tempo de reação foi feita a leitura da absorbância de cada padrão em 628 nm.

Método acetilacetona

A cada balão volumétrico foi adicionado 1,6 mL da solução estoque do reagente de Nash; o volume foi completado com água deionizada. As soluções foram transferidas para tubos de ensaio e foram aquecidas em um banho-maria a 60 °C por 10 min. Após o resfriamento das soluções, a temperatura ambiente, foi feita a leitura de cada padrão em 412 nm.

Método purpald

O procedimento de derivação foi feito na presença e ausência de periodato de sódio de acordo com a Figura 1.

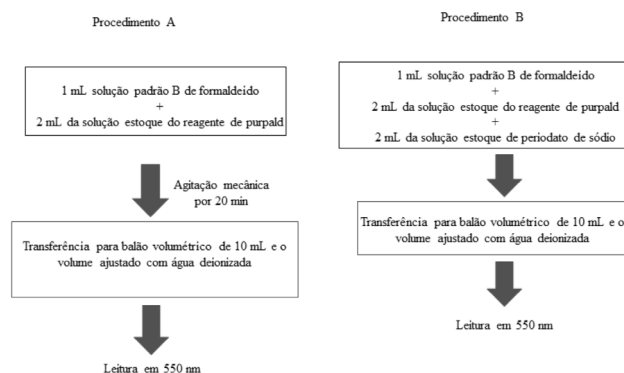


Figura 1. Procedimentos de derivação para o método do purpald. Procedimento A: sem adição de periodato e Procedimento B: com adição de periodato

Amostragem

Amostragem passiva

Para a coleta de formaldeído foram utilizados os amostradores de plástico (Millipore®), desenvolvidos por Garcia, Allen e Cardoso.²⁰ Os amostradores possuem formato cilíndrico com as seguintes dimensões: 3,3 cm de altura e 1,9 cm de raio. Um papel de celulose, (Watman 41), do mesmo tamanho e formato do amostrador, impregnado com a solução adsorvente, foi utilizado como superfície sólida de coleta. O sistema de amostragem era constituído por quatro amostradores, três desses amostradores permaneceram abertos durante o período de coleta e um permaneceu fechado (controle). Os amostradores foram expostos

em três diferentes ambientes fechados, por um período de 24 h sem nenhum tipo de acondicionamento, simplesmente o conjunto foi colocado em cima da bancada, no caso da sala de coleções, e em cima da mesa para as salas dos professores e secretária, com a superfície de contato (filtros impregnados) para cima. Cabe mencionar que nenhum dos ambientes avaliados possuíam sistema de ar condicionado. (Figura 2).

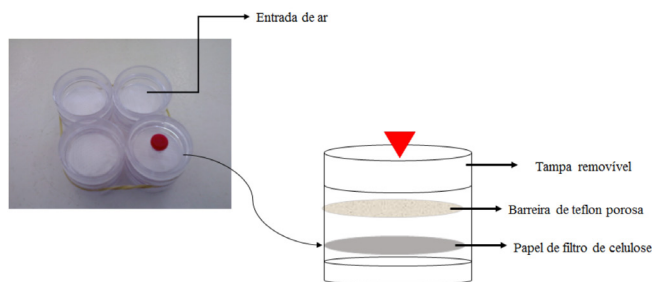


Figura 2. Sistema de amostragem

Limpeza da superfície reacional

Os papéis de filtro foram cortados em forma circular com um raio de 1,9 cm. Antes de serem impregnados com as soluções adsorventes, os filtros foram submetidos a um procedimento de limpeza como descrito na literatura.²¹ Cada filtro foi transferido para um béquer contendo 20 mL de peróxido de hidrogênio (10% v/v), os béqueres foram fechados com filme pvc e permaneceram em agitação mecânica por 20 min. Os filtros foram lavados duas vezes com água deionizada para remoção do excesso de peróxido de hidrogênio e 20 mL de água deionizada foram adicionados a cada béquer. Os béqueres foram fechados novamente com o filme pvc e permaneceram em agitação mecânica por 30 min. Os filtros foram secos em estufa a 60 °C por aproximadamente 1 h.

Impregnação, extração e análise dos filtros

Para os três métodos avaliados, o tempo de amostragem foi de 24 h e a impregnação dos filtros foi feita com um volume de 200 µL de solução adsorvente. A extração foi realizada transferindo cada filtro para frascos de vidro tipo *snap cap*, e adicionando volumes apropriados de água deionizada. Os frascos permaneceram em repouso por 30 min para posterior adição de reagente específico de acordo com cada método.

Método MBTH

Para o método do MBTH utilizou-se como solução adsorvente TEA 10% v/v. O procedimento de extração foi feito adicionando um volume de 8,0 mL de água deionizada ao filtro contido no frasco de vidro. Após o período de extração, a solução contida no frasco foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL que continha 150 µL de solução de MBTH 0,5% m/v. O volume foi completado com água deionizada. As análises foram feitas como descrito no procedimento experimental do método.

Método acetilacetona

Os filtros foram impregnados com o reagente de Nash (solução estoque). Para a extração foram adicionados 9,0 mL de água deionizada aos filtros. Após o período de extração, a solução extratora foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL e o volume foi ajustado com água deionizada. As análises foram feitas de acordo com o procedimento experimental do método.

Método purpald

Os filtros foram impregnados TEA 10% v/v ou 40% v/v.²¹ Foi

adicionado um volume de 8,0 mL de água deionizada aos filtros. Após o tempo de extração, a solução contida em cada frasco foi transferida para balão volumétrico de 10 mL que continha 2,0 mL do reagente de purpald. As análises foram feitas como o procedimento experimental para o método.

Local de amostragem

As amostragens foram realizadas em diferentes ambientes internos do Campus da Universidade Federal de São Carlos que está localizado na Rodovia João Leme dos Santos, km 110 – SP-264, Bairro do Itinga, Sorocaba, SP, que fica aproximadamente a 13 km de distância do centro da cidade de Sorocaba. Para as amostragens em ambientes fechados, os amostradores passivos foram instalados na sala de coleções (a sala de coleções está localizada dentro do laboratório de fisiologia animal, onde são manipulados diferentes solventes e formol é utilizado para a conservação das espécies armazenadas no local), secretaria da pós-graduação e na sala de professores.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Otimização das condições analíticas para o reagente de purpald

A reação de derivação entre o reagente de purpald e formaldeído depende de uma etapa de oxidação que pode ser feita pela simples agitação vigorosa da amostra e/ou adição de um agente oxidante como o periodato de sódio. Devido à falta de repetibilidade nos valores de absorvância para a curva analítica quando a derivação era feita de acordo com a literatura,²¹ foi necessário realizar um estudo sobre a resposta do sinal analítico e estabilidade da reação com e sem a adição de periodato de sódio (Figura 3) no meio reacional.

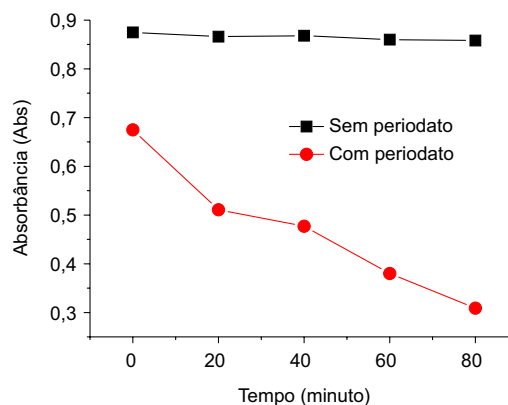


Figura 3. Estabilidade do método purpald. Padrão de formaldeído 1,0 mg L⁻¹. Reação com e sem a adição de periodato de sódio 33 mmol L⁻¹. Leituras de absorvância em 550 nm

Com base na Figura 3 foi possível observar um decréscimo na intensidade de absorvância, ao longo do tempo, quando o NaIO₄ é adicionado ao meio reacional. Como o cromóforo formado mostrou-se mais estável na ausência do agente oxidante, a reação de derivação para as próximas etapas foi feita sem a adição de periodato. O processo de agitação mecânica de 20 min mostrou-se adequado para a etapa de oxidação necessária para completar a reação de derivação.

Comparação de desempenho entre os métodos

Desde que o único método que necessitou de ajustes na etapa de derivação foi o purpald, a próxima etapa consistiu em uma avaliação

comparativa entre os métodos com relação à seletividade, linearidade, precisão, precisão intermediária, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e estabilidade do cromóforo formado. Cabe ressaltar que os parâmetros de validação foram feitos com base na literatura.²²

Seletividade

A reação de condensação envolvendo amônia e acetilacetona é específica para formaldeído e acetaldeído, não reagindo com o grupo cetona. As aminas podem competir com amônia na reação, embora geralmente a taxa de reação seja muito baixa.²³

Com relação ao MBTH, de acordo com a literatura¹⁴ ele reage com várias classes de compostos para formar produtos coloridos, como: aminas aromáticas, iminas heterocíclicas, carbazóis, azo corantes, bases de Schiff e compostos contendo o grupo p-hidroxiestiril. Porém, como muitos desses compostos não se apresentam no estado gasoso ou não são solúveis em água, a determinação de aldeídos alifáticos solúveis em água não sofre interferência desses compostos. A reação é altamente sensível para aldeídos, porém não seletiva para formaldeído, uma vez que ocorre reação com outros aldeídos, como o acetaldeído e propionaldeído. Entretanto, a sensibilidade diminui em função do aumento da cadeia carbônica do aldeído.^{13,14}

O método de purpald é sensível e específico para formaldeído, uma vez que cetonas, ésteres e ácido fórmico, espécies comumente encontradas em amostras de ar, não reagem com o purpald para a formação de compostos coloridos.²⁴ Outros aldeídos como acetaldeído, propionaldeído e valeraldeído reagem com purpald, mas a sensibilidade, quando comparada à reação com formaldeído, é muito baixa (Tabela 1).

Tabela 1. Valores de absorvância para o cromóforo formado proveniente da reação aldeído-purpald

Aldeído*	Absorvância ($\lambda = 550 \text{ nm}$)
Formaldeído	1,488
Acetaldeído	0,086
Propionaldeído	0,031
Propionaldeído	0,032

*Concentração de cada aldeído: 1,7 mg L⁻¹.

Linearidade

Para estabelecer a linearidade dos métodos, foram construídas curvas analíticas, para o método MBTH (n=5) no intervalo de concentração de 0,05-0,5 mg L⁻¹ e para a acetilacetona e purpald (n=7) no intervalo de concentração de 0,05-1,0 mg L⁻¹. A escolha do intervalo de concentração foi feita com base no método de referência¹⁴ do MBTH e o intervalo foi ampliado para os métodos da acetilacetona e purpald, uma vez que os melhores resultados foram obtidos nessa

faixa de concentração. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Os parâmetros estatísticos apresentados na Tabela 2 indicam que todos os métodos apresentaram boa linearidade ($r > 0,998$) na faixa de concentração avaliada, sendo que os métodos do MBTH e da acetilacetona apresentaram um desempenho similar tanto para os limites de detecção (LOD) quanto para os limites de quantificação (LOQ).

Precisão e precisão intermediária

As precisões dos métodos foram determinadas em relação ao procedimento de derivação (n=6), realizado no mesmo dia, da solução padrão de formaldeído 0,40 mg L⁻¹. A determinação das precisões intermediárias, que diz respeito a variações aleatórias, foi feita em relação ao procedimento de derivação, da solução padrão de formaldeído 0,40 mg L⁻¹, em dias consecutivos (n=12). Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

O método do purpald está mais sujeito às variações no procedimento de derivação quando comparado ao método do MBTH e acetilacetona. Esse comportamento pode estar relacionado a um maior número de parâmetros que devem ser rigorosamente controlados. Para o método do MBTH não é necessário aquecimento e ajuste de pH, a formação do cromóforo ocorre pela simples adição do agente oxidante, enquanto a reação da acetilacetona é dependente do pH e do aquecimento. Já na reação com purpald o desenvolvimento da cor é fortemente dependente da concentração do hidróxido de sódio, da concentração do reagente e da etapa de oxidação. Quanto maior o número de parâmetros a serem controladas para o procedimento de derivação mais sujeito a variações está a análise.

Estabilidade do cromóforo formado

De acordo com a literatura, o método MBTH é um método estável por não ocorrer mudança significativa na absorvância após um período de 3 h do estabelecimento da cor.¹⁴ Para o método purpald foi possível observar (Figura 3), que não ocorreu variação significativa da absorvância do composto formado por um período de 1 h e 20 min quando o procedimento de oxidação foi feito por simples agitação mecânica. Com relação à acetilacetona, o teste de estabilidade foi realizado utilizando o padrão de 10 mg L⁻¹ efetuando leituras de absorvância a cada 20 min, totalizando 3 h (Figura 4). O método apresentou boa estabilidade até 2 h, as últimas duas medidas apresentaram um pequeno decréscimo no sinal analítico, mas mesmo assim o coeficiente de variação para n=10 foi de 1,4%.

Custo das análises

Se a comparação de custo entre métodos for feita em termos de agente derivatizante, não existe uma diferença significativa de preço entre o MBTH, acetilacetona e purpald (considerando utilizar reagentes com alto grau de pureza). A diferença de custo entre os métodos aumenta quando são avaliados todos os reagentes utilizados

Tabela 2. Validação dos métodos em termos de linearidade, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ)

Método	Curva analítica	Coefficiente de correlação	LOD ^c (mg L ⁻¹)	LOQ ^d (mg L ⁻¹)	SD
MBTH ^a	$Y = 1,50X - 0,0104$	0,9996	0,02	0,06	0,00932
Acetilacetona ^b	$Y = 0,24X - 0,0043$	0,9999	0,02	0,06	0,00154
Purpald ^b (TEA 10%)	$Y = 0,36X - 0,0016$	0,9985	0,07	0,22	0,00788
Purpald ^b (TEA 40%)	$Y = 0,39X - 0,0033$	0,9986	0,07	0,22	0,00816

^acurva analítica no intervalo de 0,05–0,5 mg L⁻¹; ^bcurva analítica no intervalo de 0,05–1,0 mg L⁻¹; ^{c,d}calculado de acordo com a literatura²⁴ onde ^cLOD=3,3SD/B; ^dLOQ=10SD/B, SD é o desvio padrão da resposta e B é a inclinação da curva analítica.

Tabela 3. Precisão e precisão intermediária com relação ao procedimento de derivação para os métodos MBTH, acetilacetona e Purpald. Concentração de formaldeído 0,40 mg L⁻¹

Método	Precisão ^a CV%	Precisão intermediária ^b CV%
MBTH	0,67	0,77
Acetilacetona	2,9	2,5
Purpald	11,4	16,2

^an= 6; ^bn=12.

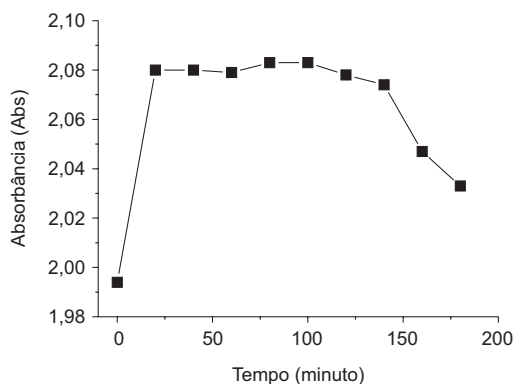


Figura 4. Estabilidade do método da acetilacetona. Padrão de formaldeído 10 mg L⁻¹. Leituras de absorbância em 412 nm

para cada método específico. O mais caro é o método da acetilacetona e o mais barato o método do MBTH.

Avaliação do método de amostragem

Eficiência de coleta dos amostradores passivos

As amostragens avaliando os diferentes reagentes foram feitas na sala de coleções. A sala de coleções foi selecionada para as amostragens porque esse ambiente apresenta algumas características peculiares como ausência de boa ventilação, proteção contra a luz solar e a possibilidade de altas concentrações de formaldeído presente no ambiente por ocorrerem práticas que requerem constantemente o uso de formol, como por exemplo, a taxidermia e também a identificação de amostras fixadas. Alguns estudos preliminares²⁵ para o MBTH já tinham evidenciado que a solução de TEA era melhor como solução coletora do que a solução de MBTH 0,05% m/v para as amostragens passivas. Para o método do purpald, a escolha inicial para a impregnação dos filtros foi feita com base na literatura.²¹ Para o método da acetilacetona, desde que a coleta feita com amostragem ativa (*impinger*) utilizando como solução adsorvente água deionizada (resultados não mostrados) mostrou baixa eficiência de coleta, a impregnação do filtro foi feita com a solução reagente de Nash. Vale ressaltar que não foi utilizada uma atmosfera padrão de formaldeído, uma vez que o método do MBTH mostrou que amostragens simultâneas de 12 h utilizando amostragem passiva versus amostragem ativa produziram resultados similares para o ambiente avaliado.²⁵

A concentração de formaldeído encontrada para o ambiente analisado foi de 47,1 ppb v/v para o método do MBTH; 35,6 ppb v/v para o método do purpald e 16,3 ppb v/v para o método da acetilacetona. Como pode ser observado, o maior valor de concentração de formaldeído foi obtido pelo método do MBTH. Esse comportamento pode estar relacionado com o fato do MBTH reagir com outros aldeídos, portanto o método avalia a concentração total de aldeídos expressa como formaldeído ou a concentração de TEA (10% v/v) utilizada para a coleta do método do purpald não foi adequada. Cabe

mencionar que, diferentemente do MBTH, o purpald quando reage com outros aldeídos como acetaldeído e propionaldeído apresenta baixos valores de absorbância. O método da acetilacetona apresentou a menor concentração (menos do que a metade quando comparada com a concentração encontrada para o reagente purpald), o que pode ser um forte indicativo de baixa eficiência de coleta.

Foi feito um estudo para avaliar a influência da concentração de TEA no processo de coleta da amostra. Para o método do purpald, o aumento da concentração de TEA mostrou-se mais eficiente para a coleta de formaldeído, o que está de acordo com a literatura.²¹ Os valores das concentrações encontrados para amostragem 01 entre os métodos MBTH e purpald estão em concordância. A concentração média da amostragem 03 foi superior ao método do MBTH, o que pode ser um indicio de contaminação da superfície reacional (Tabela 4).

Tabela 4. Efeito da concentração de TEA na eficiência de coleta para o método do purpald. Amostragem passiva. Tempo de amostragem de 24 h. Local de amostragem: sala de coleções

Amostragem	Método MBTH ^a	Método purpald ^a	Método purpald ^b
	Concentração de formaldeído em ppb v/v		
01	64,2	46,4	64,7
02	56,8	41,6	60,2
03	69,0	59,4	86,0

^afiltro impregnado com TEA 10% v/v; ^bfiltro impregnado com TEA 40% v/v.

Para o método do MBTH, quando a concentração de TEA variou de 10 – 40% v/v foi observado um decréscimo na concentração de formaldeído (as amostragens foram feitas simultaneamente) (Tabela 5). Este comportamento pode estar relacionado ao fato de que o aumento do pH da reação promove a precipitação do ferro, o que pode estar afetando o desenvolvimento da cor na reação.

Tabela 5. Efeito da concentração de TEA na eficiência de coleta para o método do MBTH. Amostragem passiva. Tempo de amostragem de 12 h. Local de amostragem: sala de coleções

Amostragem	Concentração de TEA (%) v/v	Concentração de formaldeído (ppb v/v)
04	10	15,0
05	20	13,3
06	40	10,7

Todos os métodos apresentaram vantagens e desvantagens tanto com relação ao procedimento de derivação quanto ao procedimento de coleta da amostra. O método da acetilacetona mostrou como principal desvantagem a etapa de coleta, enquanto que o método do purpald apresentou uma variação significativa de repetibilidade na etapa de derivação. Apesar do método do MBTH expressar a quantidade total de aldeídos na forma de formaldeído, ele apresentou excelente desempenho em todos os parâmetros avaliados: validação, facilidade no preparo do reagente, no procedimento derivação, custo da análise e na etapa de amostragem.

Determinação de formaldeído em ambientes fechados utilizando amostragem passiva

Desde que a utilização de amostradores passivos impregnados com TEA 10% v/v utilizando o método do MBTH mostrou-se apropriado para ambientes fechados, foram realizadas amostragens

em diferentes ambientes fechados no Campus da Universidade. Os resultados estão representados pela Tabela 6.

Tabela 6. Determinação da concentração de formaldeído (ppb v/v) em diferentes ambientes internos utilizando amostragem passiva. Método MBTH. Tempo de amostragem de 24 h. Filtros impregnados com solução de TEA 10% v/v

Amostragem	Local - Sala de Coleções	Local - Sala de professor
	Concentração de formaldeído em ppb v/v [#]	
07	36,3 ± 0,91	14,4 ± 0,36
08	38,9 ± 0,98	20,4 ± 0,52
09	65,6 ± 1,64	19,7 ± 0,50
Amostragem	Local - Sala de Coleções	Local - Secretaria
	Concentração de formaldeído em ppb v/v [#]	
10	42,4 ± 1,10	64,1 ± 1,60
11	35,8 ± 0,90	52,3 ± 1,31

[#]n= 3.

A concentração de formaldeído variou em função da característica de cada local. A sala de coleções é um local com baixas taxas de ventilação e o formaldeído é utilizado para a preservação de espécies e em outros procedimentos laboratoriais. A secretaria é um local novo que apresenta um odor bastante característico (principalmente depois do final de semana, quando o local fica com portas e janelas fechadas) que provavelmente é proveniente da resina de revestimento do piso. A sala de professores é o local que apresentou o menor valor de concentração de formaldeído que pode ser resultante da emissão do imobiliário ou produtos de limpeza utilizados no local. Os valores encontrados não excederam o limite de exposição estabelecido pela legislação internacional (Austrália) que estabeleceu limite máximo de 100 ppb v/v e nem os limites estabelecidos pela legislação brasileira para ambientes de trabalho (1,6 ppm v/v até 48 h/semana).^{26,27} Em comparação com os níveis encontrados em outros países e até mesmo em estudos realizados no Brasil, não foram observados valores muito superiores aos locais avaliados^{28,29} (Tabela 7).

Tabela 7. Concentração de formaldeído encontrada em diferentes locais de ambientes fechados

País/cidade	Local	Concentração (ppb v/v)	Referência
Alemanha	Residências	19,1 – 86,3	16
Itália	Residências	7,6 – 10,5	16
Estados Unidos	Residências	14 – 58	16
Brasil / Fortaleza	Laboratórios de pesquisa	0,26 – 66,4	28
	Biblioteca	5,7 – 6,9	28
	Escritórios	3,8 – 14,9	28
	Salas de aula	3,8 – 7,2	28
Brasil / Rio de Janeiro	Salas de cinemas	29,3 – 158	29
	Ônibus climatizados	10,2 – 78,1	29
	Salas de aula	47,8 – 570,7	29
	Salões de beleza	139,2 – 841,9	29

CONCLUSÕES

O método do MBTH, quando comparado ao método do purpald e acetilacetona, apresentou o melhor desempenho tanto em termos de validação como derivação, coleta e análise. Os amostradores passivos utilizando TEA como agente adsorvente demonstrou ser um procedimento alternativo à amostragem ativa para ambientes fechados. Os valores encontrados referentes às concentrações de formaldeído no

ar dos ambientes avaliados não excederam os limites estabelecidos pela legislação internacional e nacional.

AGRADECIMENTOS

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelas bolsas de mestrado e iniciação científica, respectivamente (2013/14106-5 e 2014/10817-7) e pelo auxílio financeiro (2011/23286-1).

REFERÊNCIAS

- Rocha, F. R.; Coelho, L. H. G.; Lopes, M. L. A.; Carvalho, L. R. F.; Silva, J. A. F.; Lago, C. L.; Gutz, I. G. R.; *Talanta* **2008**, *76*, 271.
- Katsoyiannis, A.; Bogdal, C.; *Environ. Pollut.* **2012**, *169*, 150.
- <http://www2.epa.gov/learn-issues/learn-about-air>, acessada em Junho 2013.
- Turiel, I.; Hollowell, C. D.; Miksch, R. R.; Rudy, J. V.; Young, R. A.; Coye, M. J.; *Atmos. Environ.* **1983**, *17*, 51.
- Brickus, L. S. R.; Aquino Neto, F. R.; *Quim. Nova.* **1999**, *22*, 1.
- Klepeis, N. E.; Nelson, W. C.; Ott, W. R.; Robinson, H. P.; Tsang, A. M.; Switzer, P.; Behar, J. V.; Hern, S. C.; Engelmann, W. H.; *J. Exposure Anal. Environ. Epidemiol.* **2001**, *11*, 231.
- Cardoso, A. A.; Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; *Introdução à Química Ambiental*, 2ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2009.
- Duhayon, S.; Hoet, P.; Van Maele-Fabry, G.; Lison, D.; *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **2008**, *81*, 695.
- Marchand, C.; Bulliot, B.; Le Calve, S.; Mirabel, P. H.; *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 1336.
- Matos, J.; Brantes, J.; Cunha, A. M. A.; *Qualidade do ar em espaços interiores- Um guia técnico*. In: www.cienciaviva.pt/img/upload/Manual_QAI_APA_Maio2010.pdf, acessado Junho 2014.
- Pereira, E. A.; Carrilho, E.; Tavares, M. F. M.; *J. Chromatogr. A* **2002**, *979*, 409.
- Miyabe, T.; Shibamoto, T.; *J. Agric. Food Chem.* **1993**, *41*, 1968.
- Anthon, G. E.; Barrete, D. M.; *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 3749.
- Bryan, R. J.; Hyde, D. L.; Levaggi, D. A.; Locke, D. C.; Rasmussen, R. A.; Warner, P. O.; *Methods of Air Sampling and Analysis*; Lodge, J. P., ed.; 3ª ed., Lewis Publishing, Inc: New York, 1989.
- Bunkoed, O.; Davis, F.; Kanatharana, P.; Thavarungkul, P.; Higson, S. P. J.; *Anal. Chim. Acta* **2010**, *659*, 251.
- Salthammer, T.; Mentese, S.; Marutzky, R.; *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2536.
- Dickinson, R.; Jacobsen, R.; *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 298.
- Quesenberry, M. S.; Lee, Y. C.; *Anal. Biochem.* **1996**, *234*, 50.
- Zurek, G.; Karst, U.; *Anal. Chim. Acta.* **1997**, *351*, 247.
- Garcia, G.; Allen, A. G.; Cardoso, A. A.; *J. Environ. Monit.* **2010**, *12*, 1325.
- Kim, S.-T.; Yim, B.; Jeong, J.; *Anal. Sci.* **2007**, *23*, 497.
- Ribani, M.; Botolli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 771.
- Nash, T.; *Biochem. J.* **1953**, *55*, 416.
- <http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/Bulletin/162892bul.pdf>, acessado em Julho 2014.
- Almeida, T. P.; *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade Federal de São Carlos, Campus Sorocaba, Brasil, 2010.
- Gillet, R. W.; Kreibich, H.; Ayres, G. P.; *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 2051.
- http://www.inca.gov.br/conteudo_view.asp?ID=795, acessada em Outubro 2014.
- Cavalcante, R. M.; Campelo, C. S.; Barbosa, M. J.; Silveira, E. R.; Carvalho, T. V.; Nascimento, R. F.; *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 5701.
- Sodré, E. D.; Corrêa, S. M.; Arbilla, G.; Marques, M.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 249.